

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**“CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE
LIGANTES ASFÁLTICOS. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE
POLÍMEROS E COMPORTAMENTO FRENTE A RADIAÇÃO UV”**

Letícia Socal da Silva

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**“CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE
LIGANTES ASFÁLTICOS. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS
E COMPORTAMENTO FRENTE A RADIAÇÃO UV”**

por

Letícia Socal da Silva

Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia. Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2005

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Augusto Pereira Ceratti (Escola de Engenharia – UFRGS)

Prof^a. Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite (CENPES – Petrobrás)

Prof. Dr. Luciano Pivoto Specht (Departamento de Tecnologia – UNIJUI)

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

“O amor por princípio, a ordem por base e o progresso por fim.”

(Auguste Comte)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mirtô e Volni, e aos meus irmãos, Christyne, Leandro e Débora, por acreditarem em mim e me estimularem sempre.

À professora Dra. Madalena Forte pela orientação, carinho e amizade.

À equipe do *Service Physico-Chimie des Matériaux* do LCPC em Paris: Fabienne Farcas, Philippe Bartolomeo, Virginie Mouillet, Monique Pastor, Nicolas Barberis, Delphine Suffisseau, Marie-Anne Bruneaux, Michele Druon e Patrícia Fouillade, e em especial a Mme. Françoise Durrieu pela orientação e ajuda incessante durante o período de estágio e a M. Daniel Andre, Chefe do Service PCM, por me acolher e permitir a livre utilização de toda infra-estrutura dos laboratórios.

Ao Laboratório de Pavimentação – LAPAV, da Escola de Engenharia da UFRGS, pela utilização do misturador de cisalhamento e de seu laboratório no Campus do Vale. Ao laboratório Drosófila, do Departamento de Genética da UFRGS, por permitir a utilização do microscópio de fluorescência. As Profs. Dras. Griselda Gallant e Raquel Mauler pelas análises de RMN e GPC, respectivamente, realizadas no Instituto de Química da UFRGS.

Aos queridos amigos e colegas de caminhada, Fernanda Cunha, Márcia Becker, Leandra Campo, Letícia Nedel, Tatiana Campos, Franco Amado e Marco Antônio 'Vidal'. Aos bolsistas sempre dispostos Gustavo Rossini e Fernando Malta, pelo auxílio.

Às amigas de infância e da vida toda: Andréa, Cláudia, Daniela, Letícia, Márcia e Rita, pela torcida.

Às amigas Aline Carvalho, Fernanda Petri e Rudinara Soldera por tornarem o ano final de redação mais leve e divertido.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Ao meu anjinho da guarda, que sempre me leva pelo bom caminho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ESQUEMAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 <i>Introdução</i>	2
2 <i>Revisão bibliográfica</i>	7
2.1 Ligante Asfáltico	7
2.1.1 Composição química e Estrutura	Erro! Indicador não definido.
2.1.2 Especificações Técnicas	12
2.2 Ligantes Asfálticos Modificados com Polímeros – PMB	15
2.2.1 Agentes modificadores	15
2.2.1.1 Elastômeros	16
2.2.1.2 Plastômeros	21
2.2.1.3 Fibras	23
2.2.2 Modificação do ligante asfáltico	25
2.2.3 Efeitos da Modificação	27
2.2.4 Especificações Técnicas para PMB	29
2.3 Envelhecimento de ligantes asfálticos	30
2.3.1 Efeito da Radiação UV	32
2.3.2 Presença de enxofre e metais	35
2.3.3 Efeito do Polímero	38
2.3.4 Simulação em Laboratório	39
2.4 Caracterização de ligantes asfálticos	40
2.4.1 Análise Química	41
2.4.2 Análise Estrutural	44
2.4.3 Análise Mecânica	Erro! Indicador não definido.
2.4.4 Análise Térmica	47
2.4.5 Estabilidade a Estocagem	48
3 <i>Objetivos</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4 <i>Experimental</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>

4.1	Materiais	Erro! Indicador não definido.
4.1.1	Polímeros	54
4.1.2	Ligantes Asfálticos	54
4.2	Preparação do Ligante Asfáltico Modificado	55
4.3	Caracterização dos polímeros	56
4.3.1	Análise Termogravimétrica – TGA	56
4.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	56
4.3.3	Cromatografia de Permeação em Gel – GPC	57
4.3.4	Ressonância Magnética Nuclear – RMN ¹ H e ¹³ C	57
4.3.5	Análise Dinâmico Mecânica – DMA	57
4.3.6	Teste de inchamento	58
4.4	Caracterização dos Ligantes Asfálticos Puros e Modificados	58
4.4.1	Penetração	59
4.4.2	Ponto de Amolecimento	59
4.4.3	Espectroscopia FTIR	59
4.4.4	Cromatografia IATROSCAN	60
4.4.5	Cromatografia “ultra-rápida” GPC	60
4.4.6	Reologia	60
4.4.7	Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	61
4.4.8	Morfologia	61
4.4.9	Estabilidade a Estocagem – ‘Tooth Past Tube Method’	61
4.5	Simulação de Envelhecimento	Erro! Indicador não definido.
4.5.1	Rolling Thin Film Over Test – RTFOT	62
4.5.2	Efeito UV	63
4.5.3	Efeito calor	63
4.5.4	Pressure Aging Vessel – PAV	63
5	Resultados e Discussão	Erro! Indicador não definido.
5.1	Ligantes Asfálticos Puros – Estudo do Envelhecimento.	65
5.1.1	Comparação dos ligantes asfálticos após Simulação Clássica de Envelhecimento	66
5.1.1.1	Evolução Química	69
5.1.1.2	Associação das Moléculas de Asfaltenos – Estruturação	73
5.1.1.3	Comportamento Reológico	76
5.1.1.4	Considerações Finais	78
5.1.2	Influência da Radiação UV sobre o Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos	79
5.1.2.1	Evolução Química	81
5.1.2.2	Associação das Moléculas de Asfaltenos – Estruturação	85
5.1.2.3	Comportamento Reológico	88
5.1.2.4	Efeito da Radiação UV sobre <i>Filmes Finos</i> de Ligantes Puros	90

5.1.2.5	Considerações Finais	95
5.2	Caracterização e Seleção dos Polímeros	96
5.2.1	Microestrutura versus Tg	97
5.2.2	Inchamento em Óleos Maltênicos	99
5.2.3	Análise Estrutural	100
5.2.4	Critérios de seleção	101
5.3	Estudo dos Ligantes Asfálticos Modificados	102
5.3.1	Efeito das Propriedades do Copolímero SBS linear	103
5.3.1.1	Correlação dos Resultados de Análise Clássica	104
5.3.1.2	Correlação dos Resultados de Estabilidade a Estocagem	110
5.3.1.3	Correlação dos Resultados de Tg	114
5.3.1.4	Correlação entre morfologia dos PMB e propriedades avaliadas	116
5.3.1.5	Considerações Finais	118
5.3.2	Estudo do Envelhecimento dos PMB	118
5.3.2.1	Efeito da Radiação UV sobre 'Filmes Espessos' de PMB	119
5.3.2.2	Efeito da Radiação UV sobre 'Filmes Finos' de PMB	124
6	Conclusões	128
7	Trabalhos Futuros	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
8	Referências Bibliográficas	<i>Erro! Indicador não definido.</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto segundo Yen[14]. _____	9
Figura 2: Representação do modelo de estrutura coloidal segundo Yen. _____	10
Figura 3: Exemplos de estruturas para copolímeros de estireno. _____	17
Figura 4: Representação química (a) e desenho esquemático da morfologia SBS (b). ____	18
Figura 5: Microestruturas presentes no bloco central dos polímeros SBS e SEBS. _____	20
Figura 6: Origem do petróleo bruto em função do teor de Níquel e Vanádio no asfalto. ____	38
Figura 7: Exemplo de reação envolvida na modificação do ligante asfáltico por polímero. 39	
Figura 8: Cromatograma IATROSCAN típico de um ligante asfáltico. _____	41
Figura 9: Espectro de FTIR típico de um ligante asfáltico. _____	44
Figura 10: Cromatograma GPC típico de um ligante asfáltico. _____	45
Figura 11: Fotografia do reator de mistura asfalto + polímero (a) e agitador cisalhante (b). 56	
Figura 12: Origem dos ligantes BRA e FRA em função do teor de Ni e V. _____	69
Figura 13: Índices estruturais para os ligantes FRA e BRA após simulação clássica. ____	71
Figura 14: Evolução das frações SARA dos ligantes após as etapas de envelhecimento _	72
Figura 15: Evolução do Índice de Instabilidade Coloidal após etapas de envelhecimento _	73
Figura 16: Curva experimental e curvas de deconvolução. _____	74
Figura 17: Cromatogramas dos ligantes FRA e BRA em cada etapa de envelhecimento _	75
Figura 18: Área da gaussiana 1 e 2 dos ligantes FRA e BRA após simulação clássica. ____	76
Figura 19: Módulo E^* vs frequência, à 20°C, após etapas de envelhecimento clássico. ____	77
Figura 20: Índices estruturais dos ligantes FRA e BRA em função da exposição UV. ____	81
Figura 21: Índices estruturais dos ligantes FRA e BRA em função de exposição a 60°C. _	83
Figura 22: Índices estruturais do ligante FRA e BRA em função da exposição UV e temp. 83	
Figura 23: Evolução das frações SARA dos ligantes asfálticos FRA e BRA ao longo de suas etapas de envelhecimento sob radiação UV e ao calor. _____	84
Figura 24: Evolução do I_c para os ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b). _____	85
Figura 25: Área relativa da gaussiana 1 dos ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) em função do tempo de exposição UV e a temperatura. _____	86
Figura 26: Área relativa da gaussiana 2 dos ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) em função do tempo de exposição UV e a temperatura _____	88
Figura 27: Esquema representativo das Curvas de Black para os ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) após duas semanas de tratamento UV (60°C + UV) e de tratamento T (60°C). 88	
Figura 28: Fotografia do corpo de prova do ligante asfáltico BRA antes (a) e depois (b) efeito exposição aos raios UV. _____	90
Figura 29: Espectro FTIR do ligante BRA em diferentes tempos de exposição UV. _____	91

Figura 30: Evolução dos índices estruturais para os ligantes FRA (a) e BRA (b) envelhecidos em filme fino sobre pastilha. _____	93
Figura 31: Evolução de I_c dos ligantes FRA e BRA envelhecidos em filme sobre pastilha. _____	94
Figura 32: Evolução da área dos grupamentos carbonila do ligante BRA puro envelhecido pelo efeito UV, efeito calor e 140°C. _____	95
Figura 33: Correlação entre DSC e DMA na determinação da T_g do bloco central. _____	98
Figura 34: Arquitetura molecular do polímero SBS-4. _____	101
Figura 35: Comportamento da penetração média (a) e do Ponto de amolecimento médio (b) com relação a interação AB. _____	107
Figura 36: Penetrações médias em relação a interação AC, interação AD e interação (c). _____	109
Figura 37: Relação entre penetração e ponto de amolecimento dos PMB estudados. _____	109
Figura 38: T_g média em relação a interação BC (a) e interação BD (b). _____	116
Figura 39: Evolução do pico de interação do ligante BRA puro e modificado com SBS linear e radial em função do tempo de exposição UV. _____	121
Figura 40: Evolução do índice de oxidação (a) e sulfóxido (b) do PMB comparado com o ligante BRA puro ao longo das etapas de simulação UV. _____	123
Figura 41: Área relativa da gaussiana 1 da MIX 3 a. _____	124
Figura 42: Espectro FTIR do ligante BRA modificado com SBS linear (a) e SBS radial (b) em diferentes tempos de exposição UV. _____	125
Figura 43: Evolução da área da banda de carbonila (1700cm^{-1}) em função do tempo de foto-envelhecimento dos ligantes asfálticos. _____	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proposição do SHRP para as interações existentes entre as frações asfálticas e seus compostos relacionados. _____	12
Tabela 2: Especificação brasileira do CAP a ser aprovada. _____	14
Tabela 3: Especificação europeia do CAP. _____	15
Tabela 4: Comonômeros presentes em alguns copolímeros de etileno. _____	22
Tabela 5: Vantagens e desvantagens da utilização de algumas fibras no asfalto. _____	24
Tabela 6: Especificação brasileira do DNIT para ligantes modificados com SBS. _____	29
Tabela 7: Especificação elaborada pelo IBP para ligantes modificados com SBS. _____	30
Tabela 8: Intensidade da radiação solar incidente em diferentes lugares do mundo[51].__	35
Tabela 9: Bandas de infravermelho características de um ligante asfáltico. _____	42
Tabela 10: Nome comercial, fabricante e código das amostras. _____	54
Tabela 11: Código, fabricante e origem dos ligantes asfálticos utilizados. _____	55
Tabela 12: Propriedades clássicas dos ligantes asfálticos originais. _____	67
Tabela 13: Resultado análise elementar ICP dos ligantes FRA e BRA. _____	68
Tabela 14: Índices estruturais utilizados na análise FTIR _____	70
Tabela 15: Susceptibilidade termo-elástica E'_T para os ligantes FRA e BRA. _____	78
Tabela 16: Microestrutura e T_g dos copolímeros de estireno. _____	97
Tabela 17: Resultados do teste de inchamento à 40°C. _____	99
Tabela 18: Massas molares e polidispersidade dos copolímeros de estireno. _____	101
Tabela 19: Copolímeros selecionados e suas respectivas propriedades. _____	102
Tabela 20: Parâmetros independentes e seus níveis. _____	103
Tabela 21: Propriedades dos polímeros utilizados no projeto de modificação do ligante. _____	104
Tabela 22: Análise de probabilidade de efeitos principais e interações das variáveis independentes do copolímero do SBS linear na pen e PA do PMB modificado. _____	106
Tabela 23: PA e teor de SBS do topo e fundo dos PMB. _____	111
Tabela 24: Análise da probabilidade de efeitos principais na estabilidade a estocagem. _	112
Tabela 25: Análise de probabilidade de efeitos principais e interações na T_g do PMB. __	115
Tabela 26: Avaliação das propriedades avaliadas dos PMB em relação a morfologia. __	118
Tabela 27: Propriedades dos copolímeros modificadores utilizados no estudo do envelhecimento dos PMB. _____	119
Tabela 28: Evolução dos compostos oxidados ao longo de 5 semanas de exposição UV. _____	120

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett. _____	9
Esquema 2: Etapas envolvidas na fotodegradação de polímeros. _____	34
Esquema 3: Seqüência de ensaios da simulação clássica de envelhecimento. _____	69
Esquema 4: Seqüência de ensaios da simulação de envelhecimento UV. _____	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ	ângulo delta ou de fase
ω	freqüência de cisalhamento
β	posição beta
η^*	Viscosidade complexa de cisalhamento
A	Asfaltenos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR	Association Française de Normalisation
ANP	Agência Nacional de Petróleo
APP	Polipropileno atático
Ar	Aromáticos
ASTM	American Society for Testing Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CEN	Comité Européen de Normalisation
CNT	Confederação Nacional do Transporte
dmm	décimos de milímetros
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes
EBA	Copoli (etileno-butil acrilato)
EMA	Copoli (etileno-metil acrilato)
EPDM	Copoli (etileno-propileno-dieno)
EVA	Copoli (etileno/acetato de vinila)
G^*	Módulo de Cisalhamento complexo
HIPS	Poliestireno de alto impacto
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
I_c	Índice de Instabilidade Coloidal
LAPAV	Laboratório de Pavimentação da UFRGS
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS
LCPC	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
MB	Método Brasileiro
\bar{M}_n	Massa molar numérica média
\bar{M}_w	Massa molar ponderal média
\bar{M}_w / \bar{M}_n	Polidispersão

NBR	Norma Brasileira
PAV	Pressure Aging Vessel
PB	Polibutadieno
PE	Polietileno
pH	potencial de hidrogênio
PIB	Poli isobuteno
PMB	Ligante asfáltico modificado com polímero
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
R	Resinas
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
S	Saturados
SB	Bloco-copoli (estireno/butadieno)
SBR	Copoli (estireno/butadieno)
SBS	Bloco-copoli (estireno/butadieno/estireno)
SEBS	Bloco-copoli (estireno/etileno-buteno/estireno)
SHRP	Strategic Highway Research Program
SIS	Bloco-copoli (estireno/isopreno/estireno)
Tg	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TTSP	Princípio da Superposição Tempo-temperatura
UV	Radiação Ultra Violeta

RESUMO

A malha rodoviária brasileira apresenta-se, em sua maior extensão, em má condições de serventia. Uma das alternativas para se evitar deformações permanentes e trincamentos no pavimento é a adição, a quente e em reatores especiais, de polímeros ao asfalto. Esta prática já é realizada no Brasil há alguns anos, porém ainda não se tem um domínio do assunto, principalmente no caso da modificação de ligantes asfálticos brasileiros. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de algumas propriedades do polímero modificador no envelhecimento do ligante asfáltico modificado. Para tanto se realizou inicialmente um estudo sobre o mecanismo de envelhecimento de ligantes puros, inclusive frente a radiação ultravioleta do sol, e em seguida utilizou-se a mesma metodologia para avaliar o papel do polímero neste processo. Além disso, relacionou-se através de um projeto de experimentos a massa molar e teor de estireno do polímero SBS linear com suas propriedades clássicas, estabilidade, temperatura de transição vítrea e morfologia. Observou-se que a simulação de envelhecimento UV em laboratório, desenvolvida neste estudo, foi extremamente satisfatória. Os processos de foto-oxidação e termo-oxidação resultam em mecanismos diferentes de envelhecimento. A origem e composição química dos ligantes é de suma importância no mecanismo de envelhecimento UV destes. A massa molar e o teor de estireno do polímero modificador representam propriedades importantes para a estabilidade e durabilidade do ligante asfáltico modificado.

ABSTRACT

The Brazilian roads are in its greater extension in bad use conditions. One of the alternatives for increasing the roads durability is to prevent their permanent deformations by the addition of the polymers into the asphalt. The aim of this work was to evaluate the influence of linear SBS polymers properties on the modified asphalt binder aging. So, a deep study on the pure asphalt binders aging mechanism was carried out, mainly fronts the sun ultraviolet radiation, and was evaluated the role of the polymer in the asphalt aging process. A correlation between the molar mass and styrene percentage of the styrene-butadiene-styrene triblock copolymer and the asphalt classic properties, stability, glass transition temperature and morphology was established. It was observed that the UV aging simulation method proposed in this study was extremely satisfactory. The photo- and thermo-oxidation processes in the asphalt resulted in different aging mechanisms. The binders' origin and chemical composition were very important in the UV aging mechanism. The molar mass and styrene percentage of the polymer modifier showed be very important properties for the modified asphalt binder stability and durability.

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O asfalto, durante sua vida útil, apresenta deterioração de suas propriedades. O processo de degradação de um ligante asfáltico é também chamado de envelhecimento. Este processo ocorre em presença de oxigênio, de radiação ultravioleta (UV), variações de temperatura e, de maneira indireta, pelo efeito do tráfego de veículos.

A pesquisa sobre as condições das rodovias brasileiras, realizada em 2004 pela Confederação Nacional do Transporte (CNT), concluiu que as rodovias nacionais encontram-se em uma situação de elevado grau de deficiência. Nesta pesquisa, 74,7% da extensão observada apresentou algum grau de imperfeição, sendo 36,4% julgados como deficientes, 23,7% ruins e 14,6% péssimos. Estes números revelam os altos níveis de envelhecimento que se encontram nossas rodovias, o que compromete o desenvolvimento do país.

O envelhecimento do ligante asfáltico leva ao consumo de suas frações mais leves e, por oxidação, transforma parte destas frações em resinas de maior massa molar, que em seguida são transformadas em moléculas pesadas, denominadas asfaltenos. O processo de envelhecimento resulta em um aumento da consistência do ligante asfáltico e em maior rigidez da mistura betuminosa. Este "ressecamento", ou endurecimento do ligante asfáltico, combinado com a ação do tráfego, acarreta fissuras e degradação no pavimento.

A oxidação é a causa mais importante do envelhecimento e acontece principalmente durante a usinagem do ligante asfáltico e continua, de forma mais lenta, durante seu uso. Além da formação de novos compostos oxigenados, os grupos polares já existentes tendem a se associar, formando aglomerados de micelas de asfaltenos. Dentre os fatores que influenciam estas reações e reestruturações decorrentes da oxidação do ligante asfáltico destacam-se as altas temperaturas no verão, a radiação UV, o tráfego intenso, o excesso de carga dos veículos e o teor de vazios após a compactação do pavimento.

Segundo alguns pesquisadores[1,2,3], a radiação UV do sol é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico. A luz do sol atinge a superfície do pavimento e desencadeia reações radicalares *in situ*, formando uma fina camada bastante oxidada na superfície da amostra. A radiação UV contribui para a formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos na superfície do ligante[4]. Estas reações dependem da disponibilidade de oxigênio no meio, da concentração inicial de substrato, da intensidade da radiação incidida e da temperatura[5].

Os ligantes asfálticos modificados com polímeros, ou PMB, foram desenvolvidos com o objetivo de resolver as duas principais causas de perda de regularidade e serventia do asfalto convencional: o afundamento por trilhas de rodas e a fadiga[6]. O afundamento e a fadiga aceleram a deterioração das estradas, tornando-se necessária sua recuperação prematura[7]. Em relação ao ligante asfáltico convencional, os PMB são menos suscetíveis às variações de temperatura, ou seja, são mais estáveis a temperaturas elevadas e mais flexíveis a baixa temperatura[8]. A utilização de PMB também possibilitou o desenvolvimento de novas técnicas de construção do pavimento, como a utilização de revestimentos finos de 3 a 4 cm de espessura com alta durabilidade, ou ainda camadas de absorção de tensões, de 1 a 2 cm de espessura, empregadas como camada intermediária entre o revestimento antigo e o recapeamento.

A modificação dos ligantes asfálticos por polímeros tem sido empregada há mais de 30 anos em países como França, Espanha, Itália, Alemanha, Polônia, Bélgica, Estados Unidos e Canadá. Os países em que os estudos estão mais avançados são França, Espanha, Alemanha e Estados Unidos. No Brasil as primeiras experiências foram realizadas na Bahia, na década de 70, com a adição de látex ao Cimento Asfáltico de Petróleo – CAP. A partir daí foram pavimentados vários trechos de rodovias com asfalto modificado, em diferentes estados brasileiros, destacando-se o revestimento do tabuleiro do vão central da ponte Rio-Niterói e o recapeamento da pista externa da Praia de Copacabana [9]. Na década de 90, com o advento das concessões, várias rodovias brasileiras foram restauradas com asfalto-polímero, como a Free Way-RS, Via Anhanguera, Via Dutra, Rodovia Imigrantes, Rodovia Anchieta, Rodovia Castelo Branco e Rodovia dos Bandeirantes. Os autódromos de Jacarepaguá (RJ) e Interlagos (SP) também foram asfaltados com este tipo de

revestimento em 1999. Nos últimos 5 anos foram construídos vários trechos com asfalto-polímero em rodovias estaduais e federais em todo Brasil, inclusive na região nordeste, aonde este material mostrou-se bastante adequado ao clima quente daquela região[10].

Vários tipos de polímeros têm sido utilizados na modificação de ligantes asfálticos. No Brasil, o polímero mais empregado atualmente é o copolímero tribloco de estireno e butadieno (SBS), comercializado desde 1997, seguido da borracha de estireno e butadieno (SBR), presente no mercado nacional desde 1998. O poli(etileno-acetato de vinila) (EVA) e a borracha de pneu moída também são utilizados como modificadores, além de outros produtos como a resina natural denominada asfaltita, proveniente da Argentina[6]. A escolha do tipo de modificador tem sido definida com relação ao binômio desempenho *versus* custo e observando-se as condições climáticas e de tráfego a que o revestimento será submetido.

Algumas indústrias brasileiras já trabalham há bastante tempo em pesquisa e desenvolvimento nesta área, como a Ipiranga Asfaltos, que comercializa ligantes asfálticos modificados com SBS desde 1997 e a Petrobrás Distribuidora, que iniciou em 1998 a comercialização de ligantes modificados com SBS e com SBR e mais recentemente lançou os modificados com asfaltita (composto natural) e com borracha de pneu moída. As indústrias Greca Asfaltos e Betunel Koch também vêm se destacando no mercado nacional com ligantes modificados com SBS e pó de pneu. A disponibilidade de matéria prima para este setor, no que diz respeito a elastômeros termoplásticos, como o SBS, foi garantida pela instalação em 1996 de uma fábrica da Kraton Polymers em Paulínia, (SP), além da unidade já existente da fábrica da Petroflex na Cidade do Cabo (PE).

Como as pesquisas e desenvolvimentos nesta área, a nível nacional, têm sido feitos quase que exclusivamente por pesquisadores ligados à construção civil, existe uma lacuna de conhecimentos quanto às características físicas e químicas dos materiais envolvidos. A necessidade destes conhecimentos tem sido demonstrada por engenheiros civis e empresas produtoras de PMB que desconhecem a verdadeira natureza dos materiais e as implicações que podem advir da modificação do asfalto. A adição de polímeros vem sendo realizada com base apenas no tipo de polímero

modificador, sem que se saiba do mecanismo de ação do polímero no ligante asfáltico e da influência de suas propriedades intrínsecas nas características finais do asfalto modificado. A proposta deste trabalho é preencher esta lacuna através do estudo da influência do polímero nas características do PMB, bem como do seu efeito frente ao mecanismo de envelhecimento do ligante modificado.

O estudo da durabilidade envolveu uma exaustiva investigação sobre o mecanismo de envelhecimento dos ligantes puros, inclusive frente a radiação solar, realizando-se, em seguida, um trabalho aprofundado sobre a influência do polímero neste. O estudo da influência das propriedades (% de estireno e massa molar) do polímero SBS linear sobre algumas propriedades do PMB (penetração, ponto de amolecimento, estabilidade a estocagem, Tg e morfologia) foi realizado segundo um projeto fatorial de experimentos.

Este trabalho é uma continuidade do projeto de pesquisa desenvolvido na minha dissertação de mestrado, onde este tema foi abordado de uma maneira geral. Os trabalhos foram realizados com apoio e infra-estrutura do Laboratório de Pavimentação – LAPAV da Escola de Engenharia da UFRGS (Brasil) e do Laboratoire Central de Ponts et Chaussées – LCPC em Paris (França). O estágio sanduíche no LCPC foi de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho, devido a vasta experiência desta instituição, a qual é precursora na utilização de polímeros em asfaltos. O estágio teve como objetivo específico estudar a influência da radiação solar UV no mecanismo de envelhecimento do ligante asfáltico puro e dos PMB.

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo foi subdividido em quatro partes. Inicialmente realizou-se um levantamento bibliográfico sobre o ligante asfáltico puro, sua fabricação, composição química, estrutura e especificações técnicas. Em seguida abordamos o caso dos ligantes asfálticos modificados – PMB, incluindo seus principais tipos de modificadores, o processo de modificação, as propriedades finais e especificações existentes. O envelhecimento de ligantes asfálticos, puros ou PMB, mereceu um capítulo especial, dada a complexidade e importância deste assunto. Finalmente destacamos algumas técnicas utilizadas para caracterização destes sistemas químicos complexos.

2.1 Ligante Asfáltico

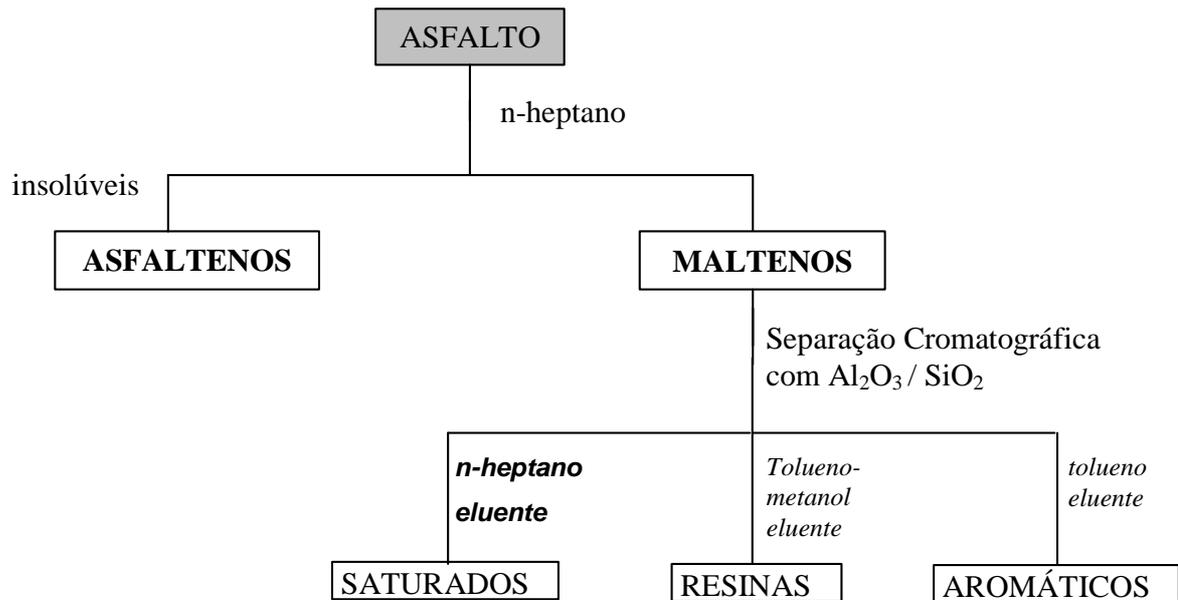
O asfalto, ou ligante asfáltico, é obtido industrialmente pela destilação do petróleo bruto. O petróleo é constituído por uma variedade de hidrocarbonetos, desde os mais elementares e leves até os mais complexos e pesados, sendo que sua composição depende de sua origem. Dentre os 1300 tipos de petróleo bruto, apenas cerca de 10% podem produzir ligantes asfálticos. Para a produção de asfalto é necessário um petróleo bruto bastante pesado, cuja densidade deve ser próxima de um[11].

Nas refinarias produtoras de asfalto as unidades de destilação possuem duas torres, uma chamada 'atmosférica' e outra 'a vácuo'[8]. O petróleo bruto inicialmente é destilado sob pressão atmosférica a fim de separar as frações mais voláteis (gás, gasolina, diesel, nafta e querosene) das mais pesadas (óleos e asfalto). Em seguida, as frações mais pesadas são submetidas à destilação a vácuo. O resíduo desta destilação é denominado resíduo asfáltico, e se for enquadrado nas especificações brasileiras passa a ter o nome de Cimento Asfáltico de Petróleo ou CAP. O CAP a temperatura ambiente é semi-sólido de cor preta.

2.1.1 Composição química e Estrutura

O CAP constitui uma mistura complexa de hidrocarbonetos de massa molar e estrutura química diferentes. Em sua composição, além de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, também podem estar presentes quantidades variáveis de Fe, Ni, V, Ca, Ti, Mg, Na, Co, Cu, Sn, Zn[2].

Diante da complexidade de sua composição química, alguns pesquisadores elaboraram métodos de separação dos ligantes asfálticos segundo sua solubilidade em solventes específicos [12,13]. Dentre estes, a metodologia mais utilizada, e também a mais citada na literatura, é aquela do químico Corbett, a qual diz que o ligante asfáltico é um material formado basicamente por quatro famílias genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, chamadas de frações SARA. As três primeiras frações constituem a porção maltênica, solúvel em *n*-heptano, e a última denomina-se porção asfáltica, insolúvel em *n*-heptano. Os saturados e aromáticos funcionam como plastificantes das frações de resinas e asfaltenos, as quais possuem maior massa molar. O Esquema 1 mostra a separação química das frações do ligante asfáltico idealizada por Corbett. Os asfaltenos, sólidos de coloração preta, possuem massa molar que pode variar de 1.000 a 100.000 g/mol, as resinas de 500 a 50.000 g/mol e os compostos aromáticos e saturados de 300 a 2.000 g/mol[2]. O teor de cada fração, assim como sua massa molar, depende da origem do petróleo e de seu processo de refino.



Esquema 1: Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett[12].

Considerado um fator importante no que diz respeito as propriedades do ligante asfáltico, sobretudo reológicas, os asfaltenos foram objeto de vários estudos, desde sua solubilidade em diferentes solventes e sob diferentes condições, até sua composição química e peso molecular. Segundo Yen, [14] a molécula hipotética de asfaleno, apresentada na Figura 1, é constituída de anéis aromáticos condensados e substituídos por heterociclos, grupamentos funcionais, metilas e cadeias alquilas.

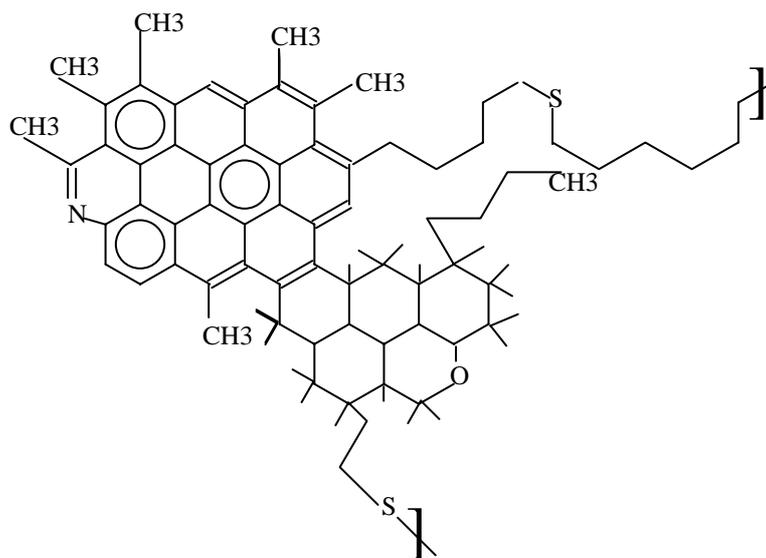


Figura 1: Estrutura hipotética de uma molécula de asfaleno segundo Yen[14].

A variação na proporção entre as frações químicas do ligante asfáltico origina asfaltos com diferentes composições químicas e estruturação. A estruturação ou organização das frações químicas SARA foram estudadas através da elaboração de alguns modelos. O modelo mais conhecido e utilizado é o de Yen [14]; proposto nos anos 60 após a visualização das moléculas de asfalteno por difusão de raios X. Yen e colaboradores mostraram que os planos de anéis aromáticos, apresentados na Figura 1, são ligados por ligações de hidrogênio ou pontes de S e O, formando “pilhas” de 3 a 5 planos (ou folhas). Estas partículas, que possuem um raio de 8,5 a 15 Angstroms e espessura de 16 a 20 Angstroms, se associam em partículas coloidais, seja sob a forma de micelas, seja sob a forma de aglomerados de micelas. Assim, Yen definiu um arranjo tridimensional para o ligante asfáltico.

As resinas funcionam como agentes peptizadores, as quais se adsorvem nas moléculas de asfaltenos a fim de permitir a dispersão destas no meio de óleos saturados e aromáticos. Sendo assim, o ligante asfáltico é definido como um meio coloidal complexo no qual moléculas isoladas constituem a fase contínua e as micelas, e os aglomerados de micelas, constituem a fase dispersa, criando-se assim um equilíbrio: moléculas \leftrightarrow micelas \leftrightarrow aglomerados. A Figura 2 mostra o modelo de Yen para a estrutura coloidal do ligante asfáltico.

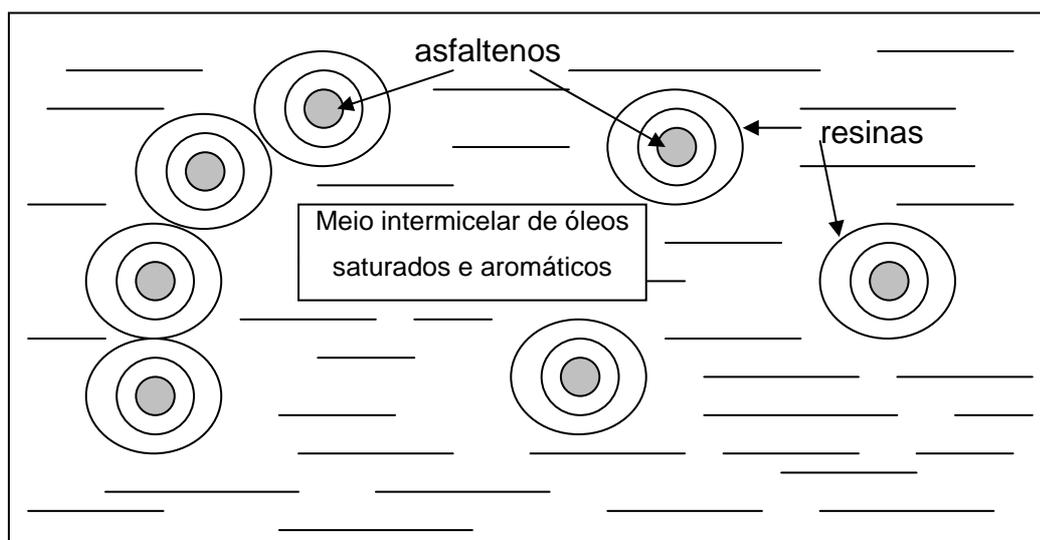


Figura 2: Representação do modelo de estrutura coloidal segundo Yen.

O equilíbrio deste sistema está intimamente relacionado com as propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico, além de ser extremamente importante na previsão da estabilidade coloidal do asfalto e de sua compatibilidade com aditivos.

Gaestel[15] definiu um índice chamado Índice de Instabilidade Coloidal, I_c , para caracterizar o equilíbrio coloidal entre as fases. Este índice é calculado conforme a Equação 1.

Equação 1

$$I_c = \frac{S + A}{R + Ar}$$

Onde: S = saturados
A = asfaltenos
R = resinas
Ar = aromáticos

Ligantes asfálticos com I_c inferior a 0,1 são ligantes pouco estruturados, cujo comportamento pode ser chamado de SOL. Valores de I_c superiores a 0,5 representam um ligante bastante estruturado, com comportamento de GEL. Valores intermediários, entre 0,1 e 0,5, representam um ligante asfáltico SOL-GEL, ou seja, com comportamento intermediário[2]. Considera-se também que quanto maior for I_c , maior será a instabilidade coloidal do asfalto e mais difícil a incorporação de um modificador, como polímero.

Segundo pesquisadores do Strategic Highway Research Program – SHRP, programa americano de pesquisas que investe milhões de dólares por ano para aprofundar estudos sobre a qualidade de ligantes asfálticos rodoviários[16,17,18], o modelo estrutural coloidal de Yen não explica o comportamento reológico do ligante asfáltico em função da temperatura, tampouco seu envelhecimento e seu desempenho em serviço. O modelo estrutural do programa SHRP (Jones *apud* Leite)¹ não considera válido o conceito de asfaltenos e maltenos, classificando as frações asfálticas em polares e não-polares. O modelo SHRP propõe que as forças intra e intermoleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Com o aumento da temperatura, ou ação de forças cisalhantes, ocorre destruição destas interações e conseqüente redução da elasticidade e aumento de suas características viscosas.

¹ JONES D.R. Understanding how the origin and composition of paving grade asphalt cements affect performance – SHRP Asphalt Research Program Technical Memorandum #4 – 1992.

Tais interações e compostos envolvidos, propostos pelo SHRP, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Proposição do SHRP para as interações existentes entre as frações asfálticas e seus compostos relacionados.

Forças Intra e intermoleculares	Compostos
Van der Waals	Longas cadeias alifáticas
Pontes de Hidrogênio	Polares / heteroátomos
Atrações π - π	Aromáticos

Apesar das proposições do SHRP, o modelo de Yen e o índice de instabilidade coloidal continuam sendo amplamente utilizados por vários autores [19,20,21,22], principalmente na previsão da compatibilidade do ligante asfáltico com agentes modificadores.

2.1.2 Especificações Técnicas

O cimento asfáltico de petróleo, ou CAP, é o material ideal para a aplicação em pavimentação, pois além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade, durabilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos, sais e álcalis [8]. No Brasil, a produção de asfalto corresponde de 1 a 2% da produção total de derivados de petróleo gerados pela Petrobrás[23]. O asfalto pode variar suas características de acordo com o tipo de petróleo ou ainda com o tipo de planta industrial da refinaria onde é obtido.

O controle das propriedades de um ligante asfáltico é realizado segundo um conjunto de normas, o qual chamamos especificações. As especificações mundialmente conhecidas e utilizadas são a americana ASTM e a européia, elaborada pelo Comité Européen de Normalisation (CEN). No Brasil, o Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes – DNIT, antigo DNER (Departamento Nacional de Estradas de Rodagem), possui um conjunto de normas, elaboradas pela Comissão de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP, que está atualmente em processo de revisão pela Agência Nacional de Petróleo – ANP. Esta nova especificação substituirá aquela estabelecida pelo regulamento técnico de 1992. Como neste trabalho utilizou-se um asfalto brasileiro e um francês,

apresentaremos apenas o conjunto de normas e critérios utilizados nas especificações brasileira e europeia.

Segundo as novas especificações o CAP é classificado de acordo com sua penetração, ou seja, pela medida, em décimos de mm (dmm), que uma agulha padrão penetra em uma amostra de 100 g de asfalto, durante 5 s à temperatura de 25^oC. Sendo assim, o cimento asfáltico pode denominar-se CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 ou CAP 150/200. O CAP normalmente utilizado em pavimentação no Brasil é o CAP 50/70, antigamente chamado de CAP-20. A Tabela 2 mostra as novas especificações para o Cimento Asfáltico de Petróleo.

Na Europa a norma NF EN 12591[24], intitulada “Spécifications des Bitumes Routiers” e editada pela Associação Francesa de Normalização - AFNOR, foi lançada em 1999 com o objetivo de definir as principais características de asfaltos puros empregados em pavimentação. Nesta norma estão apresentados todos os limites de especificação e classificação de ligantes asfálticos. Na norma europeia, os ligantes asfálticos também são classificados segundo sua penetração, porém estes são subdivididos em 13 tipos de CAP, variando de 20 a 900 dmm. Além destes, também são especificados 4 tipos de CAP segundo sua viscosidade a 60°C, chamados de grades moles (ou de alta penetração). A Tabela 3 apresenta a especificação francesa para os 9 tipos de ligantes mais utilizados, ou seja, de penetração 20 a 330 dmm.

A norma americana ASTM classifica os ligantes asfálticos segundo sua viscosidade (ASTM D3381), penetração (ASTM D946) e comportamento reológico (ASTM D6373). Na classificação quanto a viscosidade, é denominado AC-20, por exemplo, o cimento asfáltico (Asphalt Cement) cuja viscosidade Brookfield a 60°C varia de 2000 a 3500 cP.

Tabela 2: Especificação brasileira do CAP a ser aprovada.

ENSAIOS	UNIDADE	MÉTODOS DE ENSAIO		TIPOS DE CAP			
		ABNT	ASTM	30/45	50/70	85/100	150/200
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1 mm	NBR 6576	D5	30-45	50-70	85-100	150-200
Ponto de Amolecimento, mín	°C	NBR 6560	D36	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol							
- a 135°C, mínimo	s	NB 5847	E102	192	141	110	80
- a 150°C, mínimo				90	50	43	36
- a 177 °C				40-150	30-150	15-60	15-60
OU							
Viscosidade Brookfield							
- a 135°C, mínimo	cP	MB37	D4402	374	274	214	155
- a 150°C, mínimo				203	112	97	81
- a 177 °C				76-285	57-285	28-114	28-114
Índice de suscetibilidade térmica (1)		(1)		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)
Ponto de Fulgor, mínimo	°C	NBR 11341	D92	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	NBR 14855	D2042	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25°C, mín	cm	NBR 6293	D 113	60	60	100	100
EFEITO DO CALOR E DO AR (RTFOT) A 163°C/ 85 MINUTOS							
Varição em massa, máx	%	MB 37	D2872	0,5	0,5	0,5	0,5
Ductilidade a 25° C, mínimo	cm	NBR 6293	D113	10	20	50	50
Aumento do ponto de amolecimento, máximo	°C	NBR 6560	D36	8	8	8	8
% da penetração inicial, mín	%	NBR 6576	D5	60	55	55	50

O produto não deve produzir espuma quando aquecido até 175 °C.

(1) Índice de suscetibilidade = $500 \log \text{Pen} + 20.T - 1951$, onde T = Ponto de Amolecimento em °C
 $120 - 50 \log \text{Pen} + T$

Tabela 3: Especificação europeia do CAP.

	Unida de	Método de ensaio	CLASSES								
			20/ 30	30/ 45	35/ 50	40/ 60	50/ 70	70/ 100	100/ 150	160/ 220	250/ 330
Penetração a 25°C	0,1 mm	EN 1426	20-30	30-45	35-50	40-80	50-70	70-100	100-150	160-220	250-330
Ponto de Amolecimento	°C	EN 1427	55-63	52-80	50-58	48-56	46-54	43-51	39-47	35-43	30-38
RESISTÊNCIA AO ENDURECIMENTO A 163°C^{a)}											
- Variação de massa máximo	%		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0
- Penetração residual, mínima	°C	EN 12607-1 ou EN 12607-3	55	53	53	50	50	46	43	37	35
- ponto de amolecimento após, mínimo	%		57	54	52	49	48	45	41	37	32
Ponto de fulgor, mínimo		EN 22592	240	240	240	230	230	230	230	220	220
Solubilidade, mínimo		EN 12592	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0

a) somente ensaio RTFOT

2.2 Ligantes Asfálticos Modificados com Polímeros – PMB

2.2.1 Agentes modificadores

De acordo com a literatura [16,25], o asfalto para pavimentação pode ser modificado com diferentes agentes, desde cargas (negro de fumo, cinza volante, cimento Portland), extensores (enxofre, lignina), oxidantes (compostos de Manganês), antioxidantes (carbamatos, sais de cálcio, fenóis e aminas) e polímeros (elastômeros, plastômeros e fibras).

Um ligante asfáltico modificado é aquele cujas propriedades foram modificadas pela adição de um agente químico que altera sua estrutura química e/ou física e suas propriedades mecânicas. A modificação pode ser realizada em uma unidade distante do local de construção ou então em uma usina móvel, imediatamente antes da aplicação do revestimento. O ligante asfáltico modificado pode ser caracterizado antes mesmo de realizada a mistura com os agregados pétreos. Normalmente utiliza-se a terminologia mistura para ligante asfáltico + agregados[25].

Os polímeros são os agentes modificadores mais utilizados atualmente. Estes serão aqui subdivididos em três grupos: elastômeros, plastômeros e fibras. Entre os principais elastômeros utilizados como agentes modificadores de asfalto estão os copolímeros de estireno, como o copolímero aleatório SBR (borracha de estireno-butadieno), os copolímeros tribloco SBS (copolímero tribloco de estireno-butadieno), SEBS (copolímero tribloco estireno-etilenobuteno) e borracha de pneu moída. Entre os plastômeros estão os copolímeros de etileno EVA (polietileno acetato de vinila), EMA (polietileno e metil acrilato), EBA (polietileno e butil acrilato) e EPDM (polietileno propileno dieno), os polímeros PIB (poliisobuteno), PE (polietileno) e PP (polipropileno). As fibras poliméricas utilizadas como agentes modificadores são as de PP, poliéster, fibra de vidro e celulose.

2.2.1.1 Elastômeros

Em um levantamento realizado em 2001 pelo SHRP[16], observou-se que os elastômeros são os modificadores mais usados, destacando-se os copolímeros de estireno e butadieno do tipo SBS e SBR.

Em se tratando de copolímeros de estireno e butadieno, observa-se que diferentes polímeros com propriedades diferentes são obtidos, conforme a síntese e o tipo de associação dos seus comonômeros. A Figura 3 apresenta esquematicamente alguns tipos de estruturas de copolímeros de estireno.

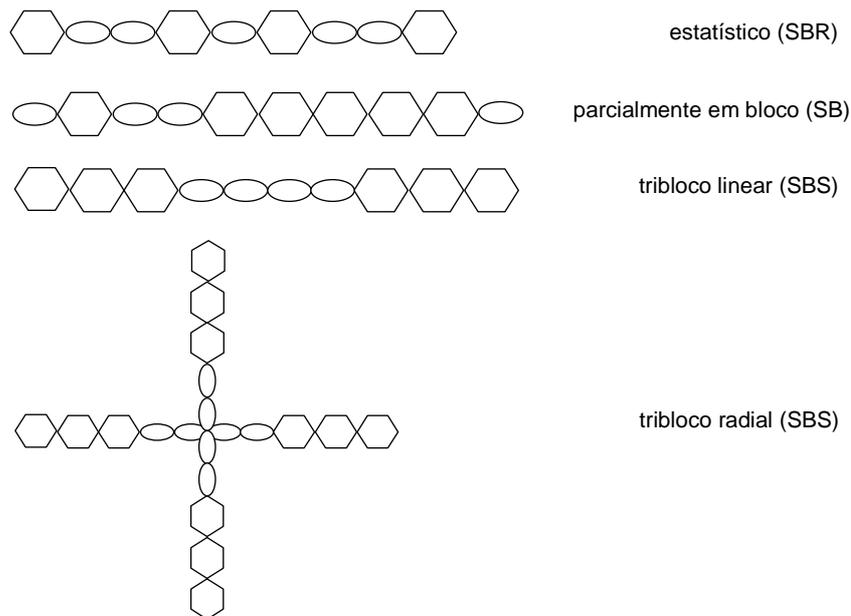


Figura 3: Exemplos de estruturas para copolímeros de estireno.

O SBS é um elastômero que pode ser processado como um polímero termoplástico, por isso é conhecido como elastômero termoplástico. Sua estrutura morfológica apresenta domínios de poliestireno (PS), rígidos à temperatura ambiente, dispersos em uma matriz elastomérica de polibutadieno (PB), flexível à temperatura ambiente. Quando um polímero do tipo SBS é disperso no asfalto em temperaturas acima da temperatura de Transição Vítreas – T_g do PS, ou seja, acima de 100°C , os domínios de PS desfazem-se e o SBS mistura-se ao asfalto, assumindo características termoplásticas que facilitam sua mistura e a compactação da massa asfáltica. Sob resfriamento, os segmentos ou blocos de PS reassociam-se promovendo a formação de uma rede tridimensional dispersa na massa asfáltica.

Sendo assim, o SBS à temperatura ambiente possui uma estrutura em domínios, ou seja, existe o domínio flexível de PB cercado por domínios rígidos de PS, o que confere a este polímero uma ampla faixa de utilização. A Figura 4 mostra uma representação química da estrutura do SBS e um desenho esquemático da morfologia, mostrando os domínios de PS e PB no mesmo. Os domínios de PS funcionam como pontos de junção das extremidades das cadeias de PB, como se fossem ligações cruzadas na estrutura do polímero, conferindo ao material propriedades de resistência e elasticidade semelhantes à da borracha vulcanizada.

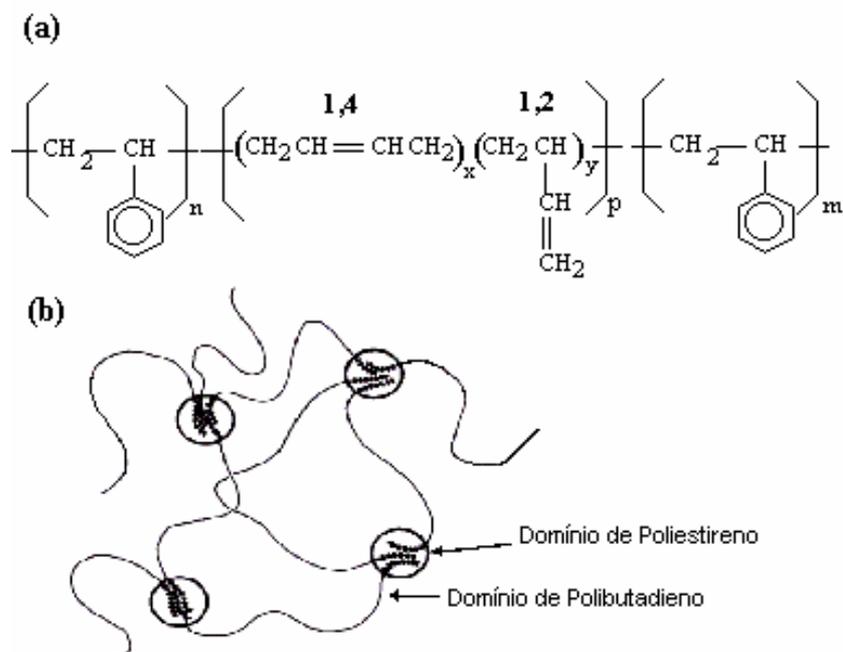


Figura 4: Representação química (a) e desenho esquemático da morfologia SBS (b).

O bloco central de PB na estrutura do SBS pode adquirir configurações diferentes, conforme a incorporação do monômero. Quando a incorporação é 1,2 a cadeia resultante possui ramificações, as quais prejudicam as características elastoméricas do polímero. No caso da incorporação 1,4 a cadeia é linear e o polímero possui melhores propriedades mecânicas, podendo ainda adquirir configuração *cis* ou *trans*, conforme posicionamento da cadeia em relação a dupla ligação. A parte superior da Figura 5 mostra os três diferentes tipos de configurações que o polibutadieno pode assumir. O conhecimento da estrutura do polímero em termos do percentual do tipo de incorporação do monômero, como PB 1,2, PB 1,4 *cis*, PB 1,4 *trans* e o percentual de PS é importante no estudo da influência das propriedades do polímero no desempenho do PMB.

Os SBS comerciais diferenciam-se basicamente conforme seu teor de estireno, massa molar e estrutura (linear ou radial). Foi verificado[26] através de ensaios de tensão-deformação de SBS lineares com mesma massa molar e diferentes teores de estireno, que o comportamento mecânico de um SBS com 15% estireno é o mesmo de um elastômero sem reticulação. Para que sejam atingidas as propriedades de elastômeros termoplásticos, ou seja, semelhantes as de uma borracha vulcanizada, é necessário um teor de 20 a 40% de estireno. Com o aumento do teor de estireno,

ocorre aumento do módulo e o comportamento assemelha-se ao de um poliestireno de alto impacto (HIPS). Neste mesmo estudo [26] foram comparados SBS com mesmo teor de estireno, mesma massa molar e estrutura diferente. O polímero SBS com estrutura radial, devido a seu menor volume hidrodinâmico, apresenta menor viscosidade aparente que o linear, principalmente em baixas frequências (ou altas temperaturas) de cisalhamento. O polímero radial de $\bar{M}_n = 180.000$ g/mol quando comparado com o linear de $\bar{M}_n = 120.000$ g/mol, ambos com 30% de estireno, possui menor viscosidade aparente até uma determinada frequência de cisalhamento (Ex: 2×10^2 Hz à 180°C). A diferença na síntese destes dois tipos de copolímeros está no tipo de agente de acoplamento utilizado, no caso do linear o agente de acoplamento é bifuncional e no caso do radial, este agente tem funcionalidade superior a dois.

Normalmente os SBS utilizados como modificadores de asfalto são constituídos de aproximadamente 20-30% em peso de poliestireno, possuem massa molar variando de 80.000 a 300.000 g/mol e a estrutura linear é a mais citada e utilizada na literatura, apesar da estrutura radial ser amplamente utilizada na Argentina. Teores mais elevados de estireno e/ou massa molar mais elevada podem causar problemas de dispersão e compatibilidade durante a estocagem do ligante asfáltico modificado. Entretanto, ainda não se conhece os limites de estireno e massa molecular para uma modificação estável do ligante asfáltico com um máximo aproveitamento de suas propriedades.

O SEBS, copolímero tribloco de estireno-etileno/buteno-estireno, possui o bloco central de polibutadieno hidrogenado, i. e., sem ligações duplas. A Figura 5 apresenta as microestruturas presentes no bloco central elastomérico do polímero SBS e o produto da hidrogenação deste bloco, ou seja, o bloco central do polímero SEBS.

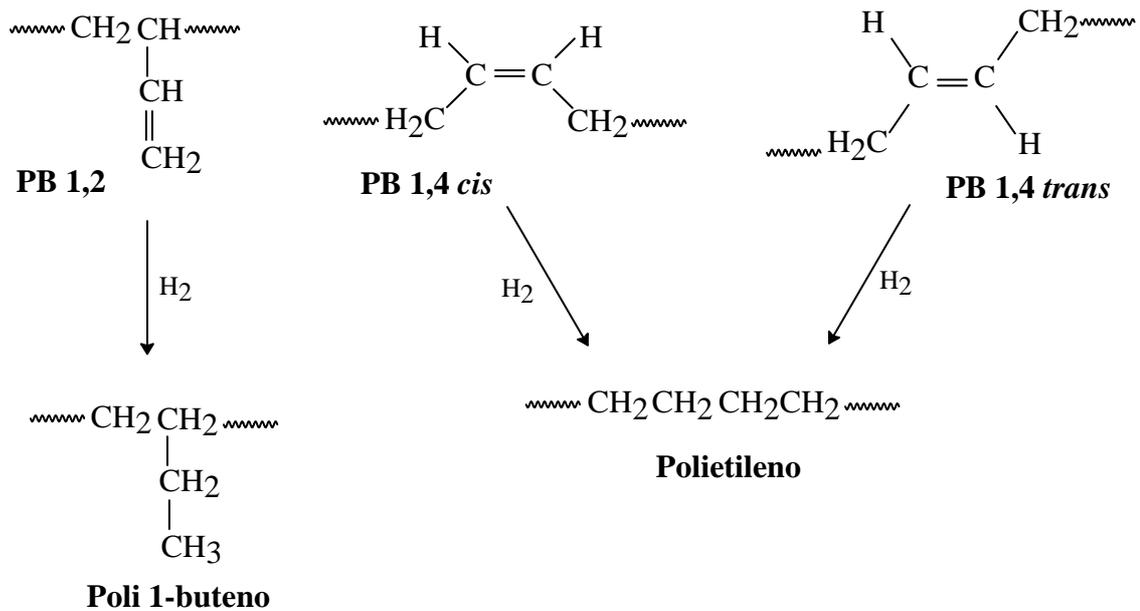


Figura 5: Microestruturas presentes no bloco central dos polímeros SBS e SEBS.

O fato de o SEBS ser hidrogenado pode tornar o PMB mais resistente à temperatura do que aquele modificado com SBS, uma vez que o SEBS não possui nenhum sítio ativo na sua cadeia central, impedindo a ocorrência de reticulação ou oxidação do polímero. Portanto, o SEBS apresenta-se como um polímero com maior estabilidade térmica, mais resistente à degradação e à radiação UV quando comparado ao SBS [27]. Alguns estudos [28,29] indicam uma baixa afinidade do SEBS com o asfalto, o que pode causar instabilidade a estocagem do PMB. Já existem alguns tipos de SEBS modificado com grupamentos polares[30], como de anidrido maleico, a fim de facilitar a dispersão do mesmo no ligante asfáltico.

O SBR é o segundo polímero mais utilizado nos EUA como modificador de asfalto[16]. Este é um copolímero estatístico, ou seja, estireno e butadieno estão combinados de maneira aleatória. O copolímero SBR apresenta apenas uma Tg por volta de -40°C . O SBR é geralmente obtido por polimerização via radical livre e em emulsão, sendo normalmente utilizado como modificador de emulsões asfálticas.

O levantamento do SHRP[16] mostra que os copolímeros parcialmente em bloco (SB) são os terceiros mais empregados na modificação de asfalto nos EUA. Os copolímeros parcialmente em bloco podem ser desde simplesmente diblocos até estruturas mais complexas, onde blocos e monômeros distribuídos aleatoriamente

coexistem[25]. O SSBR é um copolímero parcialmente em bloco do tipo SBR combinado com um bloco de 10 a 20% de estireno[31]. O comportamento reológico desse material é intermediário entre o do SBR e do SBS. A presença do bloco pode produzir uma morfologia de domínios, como a do SBS, porém os domínios não são suficientemente distintos para que se tenha um comportamento semelhante a uma borracha vulcanizada.

A modificação de asfalto com borracha de pneus inservíveis tem aumentado consideravelmente nos últimos anos[25]. A borracha é incorporada nas misturas asfálticas por diferentes técnicas, dentre estas se destacam o processo seco e o processo úmido de incorporação. No processo seco a borracha é adicionada diretamente na mistura asfáltica, de maneira a substituir uma parcela do agregado mineral. No processo úmido a borracha é adicionada ao ligante em um processo anterior a mistura com os agregados. A borracha adicionada incha em contato com os óleos maltênicos do ligante asfáltico, dando origem ao chamado 'asfalto-borracha'. O percentual de inchamento depende da composição química do ligante, da temperatura, do tempo e eficiência da mistura, da superfície específica da borracha e, principalmente, da quantidade de borracha adicionada[25,32,33].

O asfalto borracha possui maior resistência a ruptura e melhores propriedades a baixa temperatura, além de ser preparado com baixo custo e ainda com um forte apelo ambiental. No entanto, a maior desvantagem deste tipo de ligante modificado é sua instabilidade a estocagem, o que exige que a borracha seja adicionada ao ligante no canteiro de obras e utilizada imediatamente (processo *just in time*). No Brasil está sendo utilizado o processo úmido através da tecnologia *terminal blending*, onde a mistura é efetuada em uma unidade central e transportada até o local de aplicação[32].

2.2.1.2 Plastômeros

Dentre as vantagens de se utilizar um plastômero como modificador de asfalto estão a baixa viscosidade na temperatura de usinagem e a possibilidade de uma boa compatibilidade entre ligante e agregados. Além de se obter uma mistura

homogênea, com boa adesividade, estabilidade química nas temperaturas de usinagem e não toxicidade do polímero e de seus produtos de decomposição.

Os principais plastômeros utilizados são os copolímeros de etileno do tipo EVA, EMA EBA, além do PIB (poliisobuteno). Dentre estes, o EVA é o mais utilizado e citado na literatura[16,25,34], além de ser o único plastômero citado no levantamento do SHRP americano[16]. A Tabela 4 apresenta a fórmula química dos comonômeros dos copolímeros de etileno EVA, EMA e EBA.

Tabela 4: Comonômeros presentes em alguns copolímeros de etileno.

Copolímeros	Comonômeros	
	Fórmula	Nomenclatura
EVA	OCOCH ₃	vinil acetato
EMA	COOCH ₃	metil acrilato
EBA	COOC ₄ H ₉	butil acrilato

O aumento do teor de comonômero dos copolímeros de etileno provoca redução na cristalinidade (e no ponto de fusão), aumento na flexibilidade e na resistência ao impacto do material, além de aumentar sua polaridade e, assim, a compatibilidade com o ligante e agregados. O teor de comonômero não deve ser tão baixo, que a compatibilidade seja prejudicada, nem tão alto, que ocorra perda de propriedades mecânicas. Existe um teor de comonômero e massa molar ótimos. No caso do EVA, é recomendado um teor de comonômero acetato de vinila de 18 a 33% e um índice de fluidez de 40 a 160 g/10min, para um bom balanço entre compatibilidade e propriedades mecânicas. Para os copolímeros EMA e EBA, é possível utilizar-se produtos com 25 a 35% de comonômeros e um índice de fluidez de 0,5 a 200 g/10min. A natureza do comonômero também influencia na estabilidade térmica do copolímero. A temperatura de aplicação de um ligante modificado com EVA não deve ultrapassar 200°C, enquanto que para o EBA e EMA esta temperatura pode chegar a 250°C. O polímero PIB é utilizado na modificação de ligantes asfálticos principalmente com o objetivo de melhorar algumas propriedades a baixa temperatura. Adicionando-se, por exemplo, 4% de PIB a um ligante do tipo AC-10 (norma americana) pode-se reduzir o módulo a -18°C de 300 para 190 MPa. Recomenda-se utilizar um PIB de massa molar entre 400 e 1.000 g/mol. Ao se

adicionar PIB a um ligante já modificado com SBS pode-se melhorar a estabilidade a estocagem deste[25].

As poliolefinas como PE (Polietileno) e PP (Polipropileno), em particular o polipropileno atático (APP), são mais comumente utilizadas em mantas asfálticas impermeabilizantes do que na modificação de asfalto para pavimentação[25]. A ausência de duplas ligações nestes polímeros confere uma boa estabilidade térmica, porém sua dispersão no ligante asfáltico torna-se difícil principalmente pela baixa densidade destes em relação ao ligante. Quando adicionadas ao ligante asfáltico, as poli(alfa)olefinas são dispersas pela agitação mecânica e após recristalizam no resfriamento, sem formação de rede em sua estrutura. O ligante modificado altamente instável tem suas propriedades alteradas principalmente devido a um aumento de sua viscosidade, o que contribui para melhorar suas propriedades impermeabilizantes.

2.2.1.3 Fibras

As fibras, quando adicionadas ao ligante asfáltico, funcionam como agentes de reforço, portanto não podem ser consideradas como modificadores destes. Entretanto, encerraremos esta seção apresentando os principais tipos de fibras adicionadas a ligantes asfálticos.

A modificação de ligantes asfálticos por fibras atingiu a escala industrial há aproximadamente 10 anos em países como a França, Alemanha, Suécia, Polônia, Canadá e Áustria[25]. As fibras utilizadas podem ser naturais, como de celulose e asbestos, ou sintéticas, como de poliéster, acrílicas, PP e PE, além de fibras metálicas e inorgânicas, como de aço, de vidro e mineral. No levantamento do SHRP[16] a fibra de celulose é a mais utilizada, seguido da de PP e poliéster. As fibras são agentes de reforço que influenciam nas propriedades mecânicas e na durabilidade da mistura asfáltica. O efeito depende do tipo (forma, tamanho, superfície de contato, ramificações) e teor de fibra adicionado. A temperatura de adição é específica para cada tipo de fibra. A Tabela 5 apresenta algumas fibras utilizadas na modificação de asfaltos e suas principais vantagens e desvantagens de utilização[25].

Tabela 5: Vantagens e desvantagens da utilização de algumas fibras na modificação de asfalto[25].

Fibra	Vantagens	Desvantagens
Asbestos	Alta compatibilidade com asfalto Durabilidade Aumento da resistência à deformação permanente	Tóxica a saúde
Celulose	Alta compatibilidade com asfalto	Pouco ou nenhum efeito de reforço
Mineral (rochas)	Alta compatibilidade com asfalto	Pouco ou nenhum efeito de reforço
Vidro	Efeito de reforço	Brilho Baixa compatibilidade
Sintéticas: - poliéster - PP - acrílica	Efeito de reforço	Baixa compatibilidade
Aço	Efeito de reforço Aumento da resistência à deformação permanente	Baixa compatibilidade Ferrugem Problemas de compactação e de superfície

A prática de se adicionar resíduos plásticos recicláveis a ligantes asfálticos é quase tão antiga quanto o desenvolvimento de asfalto-polímero. Nem todas as modificações foram bem-sucedidas e aquelas utilizadas até hoje ainda representam uma pequena fatia do mercado. Cabos de telefone em PE foram utilizados como modificadores de asfalto durante vários anos na França, os cabos consistiam de 80% de PE e o restante de cobre, alumínio, carga mineral e outros plásticos. Tal prática melhora as propriedades mecânicas do asfalto principalmente por um acréscimo em sua viscosidade, além das fibras serem suficientemente rígidas e longas para atuarem como agentes de reforço junto ao agregado pétreo. Outro exemplo da utilização de resíduos na modificação de asfalto é o uso de lixo industrial e doméstico, como container, sacos e sacolas, em sua maior parte de PE, mas contendo PP e outros polímeros. Esta técnica foi desenvolvida na Finlândia e o material é pré-misturado a quente, em um óleo proveniente da indústria do papel, e depois adicionado ao ligante asfáltico[25].

2.2.2 Modificação do ligante asfáltico

As plantas industriais para modificação de ligantes asfálticos variam conforme o tipo de agente modificador, assim abordaremos mais detalhadamente a modificação com elastômeros e de maneira superficial a modificação com plastômeros e fibras.

O processo industrial de preparação do ligante asfáltico modificado com polímero do tipo elastômero já é bem dominado e estabelecido. Na prática, pode-se usar uma grande variedade de equipamentos, desde misturadores verticais de baixa velocidade até modernos misturadores de alta velocidade. O tempo de mistura pode variar de 1 até 12 horas, dependendo do misturador. Os de alta velocidade são obviamente a escolha mais racional para se obter uma mistura eficiente. O elastômero pode ser sólido, na forma de pellet (SB, SBS, SEBS), ou líquido, na forma de látex (SBR)[25].

O polímero sólido é então adicionado ao ligante asfáltico quente em um pré-misturador de baixa velocidade para que o mesmo inche em contato com os óleos maltênicos. Em seguida a mistura é transferida para um misturador de alta velocidade para que se atinja a dispersão e homogeneidade adequada. Finalmente, o ligante modificado é removido para tanques de estocagem a quente. Quando a mistura ainda encontra-se heterogênea, esta pode retornar para o tanque de alta velocidade através de um sistema de válvulas.

O processo é realizado a temperaturas elevadas, entre 180 e 200°C. Os parâmetros de mistura como temperatura, velocidade e taxa de cisalhamento, devem ser cuidadosamente controlados a fim de se obter uma boa dispersão no menor tempo possível. Em temperaturas muito baixas, a dispersão do polímero torna-se difícil e em temperaturas muito elevadas (acima de 200°C) pode ocorrer oxidação do polímero e/ou do asfalto[25].

O ligante asfáltico na forma de emulsão pode ser modificado em temperaturas mais baixas, quando o próprio polímero também está na forma de emulsão/látex, como o SBR. Neste caso, o látex pode ser adicionado depois ou durante a emulsificação do asfalto[25].

A modificação por elastômeros também pode ser realizada com a adição de um agente reticulante, geralmente enxofre, sob agitação em um segundo estágio da mistura. Este processo é chamado de mistura química e foi desenvolvido pela Elf Antar France a fim de estabilizar os PMB modificados com elastômeros com baixa estabilidade à estocagem (King *apud* Létoffé *et al*)[35]². A reticulação previne que as partículas de polímero inchado segreguem. Além disso, a ligação química entre alguns constituintes do asfalto faz com que se tenha uma morfologia mais fina e mais estável, melhorando a coesão e a compatibilização entre asfalto e elastômero. Por outro lado, se os teores de polímero e agente reticulante não forem controlados, podem ocorrer problemas como gelificação. Esta modificação química é igualmente utilizada em blendas de elastômeros termoplásticos, sendo conhecida como vulcanização dinâmica (Coran *apud* Letoffé *et al*)³. As misturas que não utilizam um agente reticulante são chamadas de misturas físicas. Carreau *et al* [36] determinaram que as propriedades mecânicas de um PMB modificado quimicamente com 3% de polímero podem ser comparadas com uma mistura física contendo 6% do mesmo polímero.

A modificação pela adição de plastômeros como os copolímeros de etileno EVA, EMA e EBA é geralmente realizada em plantas especiais. O ligante asfáltico é aquecido a 170°C e transferido para um misturador aonde o polímero e alguns aditivos são incorporados. A mistura ligante + polímero + aditivos é transferida para três tanques de maturação aonde ocorre o inchamento do polímero. Por fim a mistura passa por um misturador de alto cisalhamento para que uma estrutura fina e homogênea seja atingida.

A modificação por fibras pode ser realizada a quente ou a frio. No caso da mistura a quente, as fibras são adicionadas ainda na planta industrial, e no processo a frio estas são adicionadas no local da obra com um equipamento especial. As fibras de vidro são adicionadas a quente no final do ciclo de mistura, já as fibras de celulose são adicionadas aos agregados pétreos antes da mistura com o ligante asfáltico e as

² King G.N., Muncy H.W., Prudhomme J.-B. Polymer modification: Binder's effect on mix properties, J.Assoc. Asphalt paving technologists, 55, pp. 519-540.

³ Coran A.Y. Thermoplastic elastomers based on elastomer-thermoplastic blends dynamically vulcanized, in thermoplastic elastomers, Legge, Holden and Schoeder Eds., Munich: Hanser Publishers, pp. 133-161, 1987.

fibras minerais podem ser adicionadas à mistura depois do ligante. O armazenamento das fibras merece cuidados especiais, devem ser protegidas da chuva e de umidade excessiva, visto que as fibras umedecidas podem se aglomerar de maneira irreversível. As fibras de celulose devem ser protegidas do calor e fogo, pois são altamente inflamáveis[25].

O teor de polímero adicionado varia conforme a aplicação destinada ao produto. Geralmente o asfalto utilizado em pavimentação é modificado com 3 a 7% de polímero, dependendo do seu tipo ou natureza química. Já o asfalto que será empregado como impermeabilizante ou como revestimento à prova d'água para pontes e edifícios, é modificado com um maior teor de polímero, como por exemplo, 15% de copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS) ou 20 a 25% de polipropileno atático (APP).

2.2.3 Efeitos da Modificação

A adição de polímeros com massa molar igual ou superior a dos asfaltenos perturba o equilíbrio das fases, ou seja, asfalto e polímero competem pela solvatação dos maltenos. Dependendo do poder de solvência dos maltenos, pode ocorrer separação de fases. A compatibilidade dos PMB depende, portanto, da aromaticidade e da massa molar dos asfaltenos e do teor de óleos naftênicos do asfalto, assim como das características do polímero, como massa molar, estrutura química, relação butadieno/estireno (no caso do polímero SBS) e morfologia. Outros fatores influenciam a estabilidade coloidal do asfalto, como a presença de compostos polares e tensoativos dentro da fração resina, o grau de aromaticidade dos maltenos e dos asfaltenos e as interações entre as partículas dispersas (forças atrativas e repulsivas). Alguns autores adotam limites de I_c conforme o polímero adicionado. Serfass et al [21] sugerem que ligantes asfálticos com índices superiores a 0,25 não são compatíveis com SBS.

Segundo Brûle, quando um ligante asfáltico, do tipo utilizado para pavimentação, e um polímero, do tipo elastômero termoplástico, são misturados à quente, podem ocorrer três tipos de mistura, a saber: heterogênea, homogênea e microheterogênea. Na mistura heterogênea o ligante asfáltico e o polímero são

incompatíveis, ocorrendo separação de fases durante o armazenamento, o que não é desejável. Na mistura homogênea o polímero é totalmente solvatado pelos óleos maltênicos do ligante asfáltico, destruindo as interações intermacromoleculares do polímero. É o caso de compatibilidade em nível molecular, o que resulta em uma mistura estável, porém com propriedades muito pouco superiores as do asfalto puro, não sendo, portanto, a mistura desejável. A mistura microheterogênea é formada por duas fases finamente relacionadas (*interlocked*). A primeira fase é formada pelo polímero inchado por parte dos óleos maltênicos e a segunda pelo resto dos óleos, mais resinas e asfaltenos, ou seja, pela fração residual e mais pesada do asfalto. Esta mistura tem a compatibilidade desejada e as propriedades de um ligante asfáltico verdadeiramente modificado com polímero.

Uma vez que o ligante asfáltico é modificado com o polímero, formando uma mistura microheterogênea, três diferentes casos devem ser considerados com relação ao teor de polímero adicionado. Quando o teor de polímero é baixo, menor que 4%, o asfalto é a fase contínua do sistema e o polímero a fase dispersa. Neste caso a matriz asfáltica apresenta maior coesão e elasticidade, pois parte dos óleos maltênicos participam do inchamento do polímero e o asfalto possui, proporcionalmente, maior teor de asfaltenos que antes. A fase dispersa polimérica é responsável por uma significativa melhora nas propriedades da mistura em altas e baixas temperaturas. Em misturas com teores acima de 7% o polímero inchado é a fase contínua e o asfalto a fase dispersa. As propriedades dos PMB são fundamentalmente diferentes das do asfalto e dependem sobretudo do polímero adicionado, podendo até ser considerada como um adesivo termoplástico. Em teores intermediários, em torno de 5% de polímero, as duas fases são contínuas e estão finamente relacionadas; sua micromorfologia e propriedades dependem da história térmica, consistindo uma mistura instável e difícil de controlar[19,20].

Os teores de polímero que definem a microestrutura de uma mistura dependem do tipo e estrutura do polímero adicionado, bem como da composição química do ligante asfáltico utilizado. Deve-se salientar que ligantes asfálticos de mesma classe, porém de composições químicas diferentes, modificados com o mesmo tipo e teor de polímero podem apresentar microestruturas e propriedades diferentes[28].

2.2.4 Especificações Técnicas para PMB

Os métodos de análise e especificação de PMB ainda não estão bem estabelecidos e muitos ainda estão em fase de desenvolvimento por vários órgãos de pesquisa nesta área. Entre estes órgãos destacam-se o SHRP americano e o Laboratoire des Ponts et Chaussées – LPC francês. As normas existentes da ASTM não são baseadas em desempenho, e constam que o PMB deverá ser homogêneo, livre de água, não espumar quando aquecido a 175^oC e, ainda, que o polímero e asfalto devem ser pré-misturados antes do uso. Estas especificações estão divididas em quatro normas: ASTM D 5892-00, ASTM D 5976-00, ASTM D 5841-00 e ASTM D 5840-00.

No Brasil o antigo DNER, agora DNIT, aprovou em 1999[37] especificações para asfaltos modificados com SBS e normas para a aplicação destes pavimentos. Suas características podem oscilar entre os valores máximos e mínimos enumerados na Tabela 6. As normas brasileiras NBR 14896 (2002)[38] e NBR 14948 (2003)[39] são específicas para ligantes modificados com polímeros e também foram aprovadas recentemente pela ANP.

O IBP possui uma proposta de especificação para ligantes asfálticos modificados com SBS, apresentado para a ANP em 2005, que está apresentada na Tabela 7.

Tabela 6: Especificação brasileira do DNIT para ligantes modificados com SBS.

CARACTERÍSTICA	EXIGÊNCIA	
	Mínima	Máxima
Penetração, 100 g, 5s, 25°C, 0,1 mm	45	--
Ponto de fulgor, °C	235	--
Ductilidade, 25°C, 5cm/min, cm	100	--
Densidade Relativa, 25°C/25°C	1,00	1,05
Ponto de Amolecimento, °C	60	85
Ponto de Ruptura Fraass, °C	--	-13
Recuperação Elástica, 20 cm, 25°C, %	85	--
Viscosidade Cinemática, 135°C, Cst	850	--
Viscosidade Cinemática, 155°C, Cst	350	00
ESTABILIDADE AO ARMAZENAMENTO:		
500 mL em estufa a 163°C, 5 dias		
≠ de ponto de amolecimento, °C	--	4
≠ recuperação elástica, 20 cm, 25°C, %	--	3
Índice de Susceptibilidade Térmica*, IST x 10 ⁺²	2	5

EFEITO DO CALOR E DO AR:		
variação de massa, %	--	1,0
% da penetração original	50	--
variação do ponto de amolecimento, °C	--	4
recuperação elástica, %	80	--

*idem Tabela 2.

Tabela 7: Especificação elaborada pelo IBP para ligantes modificados com SBS.

Tipo		A	B	C	D
Grau (faixa penetração/Ponto de Amolecimento mín.)		45-70/55	45-70/60	45-70/65	45-70/70
Ensaio na amostra virgem:	Método ABNT	Limite da especificação			
Penetração 25°C, 5 s, 100 g, dmm	NBR 6576	45-70	45-70	45-70	45-70
Ponto de Amolecimento mín., °C	NBR 6560	55	60	65	70
Viscosidade Brookfield a 135°C, spindle 21, 20 RPM, máx., cP	NBR 15184	1500	3000	3000	3000
Viscosidade Brookfield a 155°C, spindle 21, 50 RPM, máx., cP	NBR 15184	anotar	anotar	anotar	anotar
Viscosidade Brookfield a 175°C, spindle 21, 100 RPM, máx., cP	NBR 15184	anotar	anotar	anotar	anotar
Solubilidade em TCE, %	NBR 14855	anotar	anotar	anotar	anotar
Estabilidade à Estocagem, máx., °C	NBR 15166	5	5	5	5
Retorno Elástico a 4°C, 10 cm, %	NBR-15086	anotar	anotar	anotar	anotar
Retorno Elástico a 25°C, 20 cm, mín., %	NBR-15086	65	75	80	90
Ensaio no resíduo do RTFOT					
Variação de massa, máx., %	ASTM D 2872	1	1	1	1
Aumento do PA, °C, máx.	-	6	7	7	7
Redução do PA, °C, máx.	-	3	5	5	5
Percentagem de Penetração original, mín.	-	60	60	60	60
Percentagem do Recuperação El. Original, mín	-	80	70	70	70

2.3 Envelhecimento de ligantes asfálticos

Desde sua fabricação na refinaria até seu último dia de vida em uma rodovia, o ligante asfáltico evolui em função do tempo. Esta evolução é traduzida pela perda de suas propriedades mecânicas e é conhecida como envelhecimento.

O envelhecimento de um ligante asfáltico ocorre principalmente em três etapas[11]:

- Fabricação da mistura ligante asfáltico e agregado pétreo (USINAGEM): o ligante é aquecido a altas temperaturas (160-180°C) na presença de O₂, sob a forma de película fina (5 a 15 µm) para entrar em contato com o agregado aquecido. Após

esta etapa o ligante asfáltico já não possui as mesmas características de saída da refinaria.

- Espalhamento e compactação: o ligante asfáltico está em constante contato com oxigênio e sob altas temperaturas.
- Utilização da estrada ou *in situ*: o ligante está sujeito a temperaturas mais baixas, não ultrapassando 60-70°C na superfície do revestimento, porém este continua a envelhecer devido às condições climáticas e, indiretamente, a solicitação do tráfego de veículos.

O processo de envelhecimento ocorre em presença de oxigênio, de radiação ultravioleta (UV), variações de temperatura e pelo tráfego. O envelhecimento do ligante asfáltico leva a evaporação de parte de sua fração maltênica e, por oxidação, transforma estes óleos aromáticos em resinas e as resinas em asfaltenos, resultando em um aumento da consistência do ligante e em maior rigidez da mistura betuminosa. Este "ressecamento", ou endurecimento do ligante asfáltico, combinado com a ação do tráfego de veículos, acarreta fissuras e degradação no pavimento.

O envelhecimento do asfalto é explicado por quatro mecanismos, a saber: oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e perda de voláteis[40]. A oxidação é a causa mais importante e acontece principalmente durante a usinagem e continua, de forma mais lenta, durante seu uso. Embora a estocagem do ligante asfáltico se faça a altas temperaturas, a oxidação nos tanques é minimizada pela superfície exposta ao ar. Além da formação de novos compostos oxigenados, os grupos polares já existentes tendem a se associar, formando aglomerados de micelas de asfaltenos. Dentre os fatores que influenciam estas reações e reestruturações decorrentes da oxidação do ligante asfáltico destacam-se as altas temperaturas no verão, a radiação UV, o tráfego intenso, o excesso de carga dos veículos e o teor de vazios após a compactação do pavimento. O endurecimento exsudativo é resultante da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral. O endurecimento físico, fenômeno reversível que acontece a

temperatura ambiente, é atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do ligante asfáltico (história térmica)[41].

Em 1960, Mertens [42] verificou uma correlação linear entre ensaios de envelhecimento acelerado e o teor de asfaltenos do ligante asfáltico. Em termos de grupamentos funcionais, ocorre um aumento do teor de grupamentos carbonilas, hidroxilas e sulfóxidos, visualizados facilmente por espectroscopia do infravermelho – FTIR.

2.3.1 Efeito da Radiação UV

Segundo alguns pesquisadores[43,44,45], a radiação UV do sol é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico. A luz do sol atinge a superfície do pavimento e desencadeia reações radiculares *in situ*, formando uma fina camada bastante oxidada na superfície da amostra.

O efeito superficial da radiação UV já é conhecido e inclusive utilizado no processo de cura de resinas empregadas em componentes eletrônicos multicamadas[46]. Segundo Campbell e Wright, 1964, a radiação UV penetra apenas em 10 μm da superfície do ligante asfáltico, contribuindo para a formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos[47]. Estas reações dependem da disponibilidade de oxigênio no meio, do pH, da concentração inicial de substrato, da intensidade da radiação incidida e da temperatura[48].

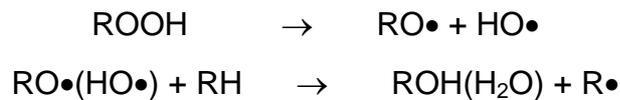
O mecanismo de uma reação química provocada pela incidência de luz, ou seja, de um processo fotoquímico, envolve inicialmente a excitação do elétron em níveis superiores de energia, que ao retornar ao seu nível fundamental, libera energia suficiente para romper diretamente uma ligação química ou então iniciar a quebra de outras ligações através de um processo foto-sensibilizado e de foto-oxidação. Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética e é excitada de um estado de menor energia a um estado de maior energia, a frequência de absorção é dada pela relação apresentada na Equação 2.

No caso de radiação eletromagnética na região do ultravioleta, a energia de excitação é da ordem de 150 Kcal/mol[49]. Sabe-se ainda que o fóton é mais facilmente absorvido por complexos de metais de transição ou metaloporfirinas[48]. A ruptura de ligação normalmente é homolítica, ou seja, ocorre quebra de ligação do par de elétrons, na qual um elétron vai para cada fragmento formando radicais livres, que propagam a reação. Na presença de O₂ (efeito oxidativo) e de água (efeito hidrolítico) a iniciação da degradação de polímeros se dá pela ruptura homolítica de hidroperóxidos, seguido de propagação e terminação das reações, conforme reações mostradas no Esquema 2[50]. Os carbonos terciários são mais susceptíveis ao ataque que os secundários.

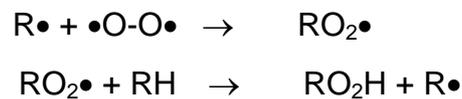
$$E = h\nu$$

Onde: E: energia absorvida
 h = constante de Planck ($6,624 \times 10^{-27}$ erg-s)
 ν = frequência de radiação eletromagnética

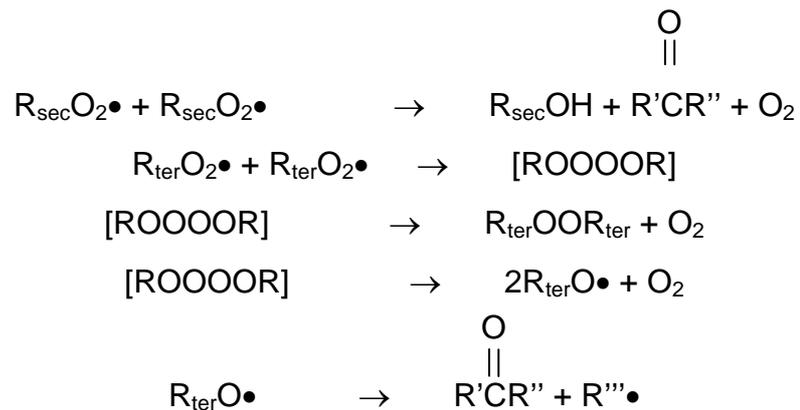
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



Esquema 2: Etapas envolvidas na fotodegradação de polímeros[50].

A radiação solar é expressa, segundo sistema SI, em joule por centímetro quadrado (J/cm^2). A unidade langley (Ly) também é utilizada e equivale a uma caloria por centímetro quadrado ($1 \text{ cal}/\text{cm}^2$), ou seja, $4.184 \text{ J}/\text{cm}^2$ [51]. A intensidade média da radiação solar incidente em diferentes lugares do mundo está apresentada na Tabela 8. Experimentos utilizando filmes de Polietileno de baixa densidade (PEBD) mostraram que a radiação UV incidente em um local cujo clima é tropical é mais degradante que aquela de um local sob clima temperado, ou seja, a severidade do clima de uma determinada região depende também da temperatura local, do vento, da chuva, da umidade e da poluição do ar. Neste experimento o filme de PEBD

exposto durante um ano na Flórida (140 kLy) correspondeu, em níveis de degradação, a um filme idêntico exposto durante 2,5 - 3 anos em Basel (250 - 300 kLy)[51].

Tabela 8: Intensidade média da radiação solar incidente em diferentes lugares do mundo[51].

Local	Intensidade (kLy / ano)
Almeria (Espanha)	150
Arizona (EUA)	190
Basel (Suíça)	100
Dahran (Arábia Saudita)	180-220
Darwin (Austrália)	180
Florida (EUA)	140
Guangzhou (China)	100
São Paulo (Brasil)	150
Sicília (Itália)	160
Uppington (África do Sul)	240

Devido ao efeito superficial da radiação UV, na amostragem de asfaltos assim envelhecidos deve-se considerar a amostra como um todo, i.e., a camada exposta aos raios UV e também a inferior. Da mesma forma, os resultados assim obtidos correspondem a valores médios da superfície e do ligante subjacente.

2.3.2 Presença de enxofre e metais

Estudos precedentes destacaram que as frações do ligante asfáltico susceptíveis a oxidação, ou envelhecimento, apresentam entre outras características, enxofre e traços de alguns metais, como Vanádio e Níquel[43,44,52,53,54]. O Vanádio é um metal de transição do grupo V, utilizado na forma de pentaóxido de Vanádio (V_2O_5) como catalisador em vários processos químicos, destacando-se a oxidação de tolueno[55,56], do metanol[56] e a fabricação de ácido sulfúrico e anidrido maleico[57]. Também é usado como corante e na produção de aços de alta tenacidade. É encontrado na natureza em minérios, fosfatos, argilas e principalmente no petróleo sob a forma de complexos orgânicos. O níquel é um metal de transição do grupo X, utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável. Outras utilizações deste metal são na produção de superligas de níquel, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição. É encontrado junto com o ferro em meteoros e acredita-se que

exista no núcleo da terra junto com o mesmo metal. Quando em pó, pode ser usado como catalisador na hidrogenação de óleos vegetais[58].

Traxler, em 1971, estabeleceu uma relação entre o endurecimento do ligante asfáltico e seu teor de Vanádio, Green, em 1976, atribuiu a este elemento um poder catalítico no processo de foto-oxidação do asfalto. Glita, em 1988, observou que o Vanádio comumente apresenta-se na forma de complexos de forfirinas de Vanádio, e confirmou que estes se comportam como agentes fotocatalisadores e de agregação molecular. Com sua estrutura em geometria plana, estes complexos podem se inserir entre outras moléculas ou ainda se fixar através de ligações $V=O$. Glita também observou que este elemento está presente principalmente na fração de maior peso molecular, ou seja, nos asfaltenos, e a análise do ligante após ensaio de envelhecimento Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT, mostrou um aumento de V na fração asfalteno, o que pode indicar uma migração dos agregados resinas-V da porção maltênica para a porção asfáltica durante o envelhecimento do material. Em um estudo sobre a estabilidade térmica de forfirinas de vanádio (VO^{2+} -P) associadas a moléculas de asfaltenos, Premovic, em 2001,[59] submeteu amostras de asfalteno, extraído de asfalto natural e também de rochas betuminosas, a temperatura de 250°C durante 1 a 20 dias. Neste estudo Premovic observou que durante o tratamento térmico a concentração de forfirinas diminuiu até seu desaparecimento, dando lugar a novos compostos de vanádio, não forfirínicos (VO^{2+} -non-P). Neste tipo de composto o autor sugere que o íon vanadil estaria provavelmente complexado a grupamentos funcionais oxigenados, sendo a presença de O_2 determinante nesta reação. Vanádio elementar (V^{5+}) também seria produto da degradação das forfirinas de vanádio, visto que apenas 80% destas são convertidas em complexos não forfirínicos.

Pesquisas realizadas por Bourrat *et al*, em 1987,[60] utilizando coque de petróleo confirmam que S e V juntos possuem um papel importante durante o tratamento térmico do asfalto. Na presença destes dois elementos e em temperaturas superiores a 1450°C, ocorre quebra de ligações organometálicas formando VS_4 , que se transforma em VC instável formando então V, que participa como catalisador das reações que se seguem.

Em uma investigação realizada por López *et al*, em 2004,[61] sobre a presença destes elementos na fração maltênica do ligante asfáltico, ou seja, na fração saturada, de aromáticos e de resinas, o Ni e o S estariam presentes em todas estas frações, enquanto que o V apenas na fração de aromáticos e resinas. Yamada e Honda, em 1978, verificaram através de microscopia de luz polarizada que a coexistência de compostos sulfurados e de metais, como Ni e V, no ligante asfáltico provocam modificações na textura da mesofase formada durante o envelhecimento. Os autores sugerem que estes elementos possuem um papel catalítico nas reações de associação molecular envolvidas no envelhecimento do ligante[62].

Compostos sulfurosos como os sulfóxidos (S=O) já estão presentes desde a origem do ligante asfáltico e também são formados durante o envelhecimento destes. No início do processo de envelhecimento a concentração de sulfóxidos aumenta e a partir de um determinado período esta concentração pode diminuir, indicando que estes foram consumidos. Alguns autores atribuem o consumo de S=O a decomposição destes para formar ácidos sulfênicos. Os grupamentos S=O seriam então intermediários de reação[63], mas sua estabilidade é fortemente dependente dos grupamentos vizinhos, como a ausência de hidrogênio na posição β e impedimento estérico, e da temperatura. Herrington, em 1995, observou que a 100°C o consumo de S=O é desprezível e que a 163°C é de 10% em 1,9 h[64]. O consumo de S=O viria acompanhado de uma diminuição da viscosidade do ligante asfáltico.

Além disso, os elementos Ni e V são indicativos da origem do petróleo bruto. Seus teores são determinados pela análise elementar em asfaltenos (insolúveis em *n*-heptano) e plotados em um gráfico Ni *versus* V (em ppm), conforme Figura 6[61,65]. Observa-se que para cada região do mundo, o petróleo extraído possui teores de Ni e V diferentes, possibilitando utilizar este dado como critério de identificação de sua origem.

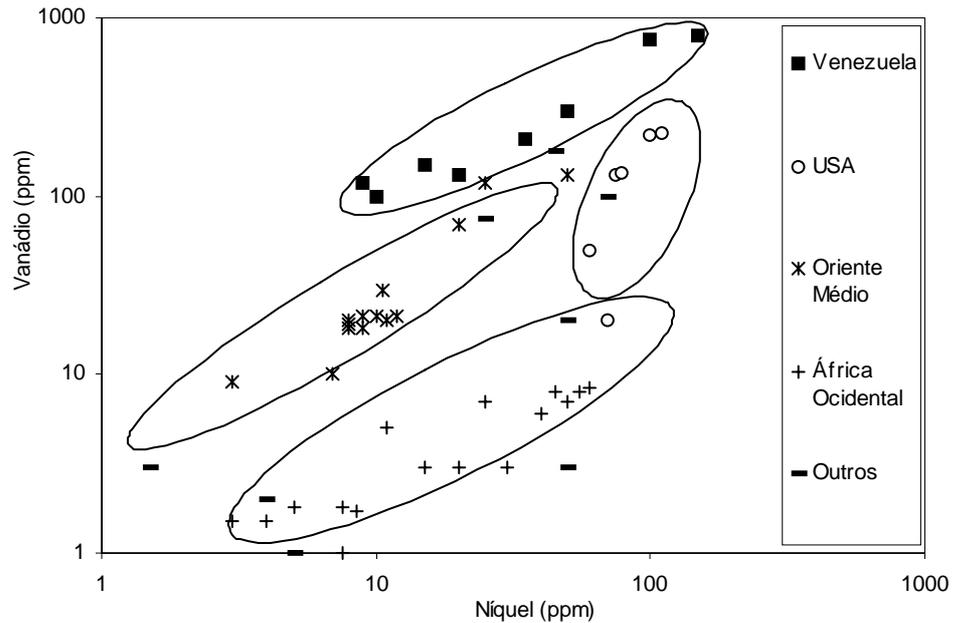


Figura 6: Origem do petróleo bruto em função do teor de Níquel e Vanádio no asfalto.

2.3.3 Efeito do Polímero

Quanto ao envelhecimento de PMB, foi determinado por Vonk *et al* [66] em estudos com SBS, EVA e SEBS que o polímero exerce um papel importante na manutenção das propriedades do material após ensaio de envelhecimento, principalmente um menor endurecimento em relação ao asfalto puro. Vonk observou, através de análise cromatográfica (GPC), que durante o processo de envelhecimento segmentos e ramificações do SBS combinam-se com o asfalto, melhorando a dispersão de fases e a compatibilidade. O polímero pode, por exemplo, estabelecer uma ligação química com grupos carboxílicos presentes nos asfaltenos e assim melhorar a estabilidade do PMB[25], como é o caso da reação química apresentada na Figura 7. Harlin *et al* [67] também verificaram que asfaltos modificados com SBS mantêm constantes suas propriedades reológicas após envelhecimento. Lu *et al*[68] observaram que em ligantes modificados a formação de sulfóxidos durante o envelhecimento foi reduzida em comparação com o ligante puro. Foi observado, neste mesmo estudo, que o ligante modificado com SBS, após envelhecimento, apresentou melhores propriedades reológicas que aquele puro.

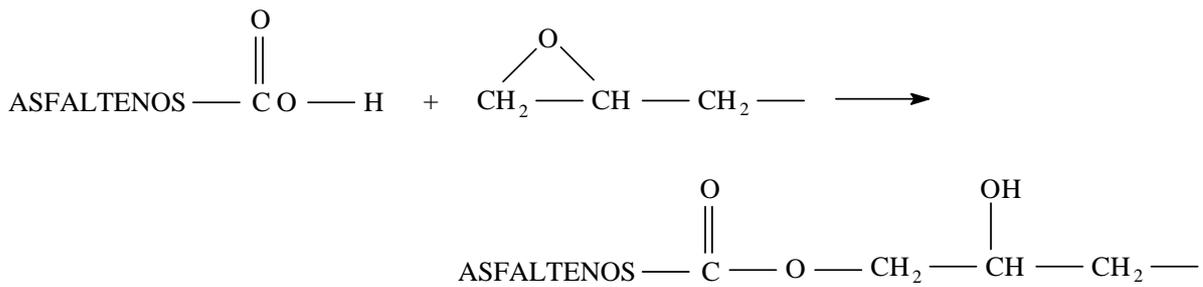


Figura 7: Exemplo de reação química envolvida na modificação de um ligante asfáltico por polímero.

Atualmente existem várias pesquisas sobre o envelhecimento dos PMB, destacando-se as de Lamontagne *et al* [69,70,71] que buscam elucidar o mecanismo envolvido no envelhecimento de ligantes modificados através de uma célula de envelhecimento acoplada a um analisador micro FTIR (FTIR + microscópio). Desta maneira é possível observar as variações químicas das microfases envolvidas durante o envelhecimento do PMB.

2.3.4 Simulação em Laboratório

Para se realizar um estudo bem fundamentado sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos, é necessário simular este envelhecimento de maneira mais próxima possível da realidade. A simulação de envelhecimento de ligantes asfálticos vem sendo normalmente realizada a partir de uma seqüência de dois ensaios. O primeiro destes, simula o envelhecimento devido a usinagem, no qual uma película fina de ligante é exposta a altas temperaturas. Os testes Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT (ASTM D 2872-88) e Thin Film Over Test – TFOT (ASTM D 1754) simulam o envelhecimento devido a usinagem do asfalto. Dentre estes, o mais utilizado e, portanto citado na literatura como o que mais se aproxima do envelhecimento real do ligante asfáltico durante a usinagem, é o RTFOT[64,68,72,73,74]. Em seguida procede-se a simulação de envelhecimento do ligante *in situ*, i.e., durante sua vida útil. O teste Pressure Aging Vessel – PAV [75] simula o envelhecimento devido ao tráfego de veículos durante longos tempos de serviço, combinado com o ambiente e intempéries a que o revestimento está exposto. A seqüência de ensaios RTFOT + PAV é chamada de simulação clássica de envelhecimento e tem sido amplamente utilizada na literatura[72,73,76] para simular o envelhecimento de ligantes asfálticos. Em um estudo comparativo[72] foi verificado que uma amostra de asfalto, não

modificado, exposta a simulação clássica de envelhecimento possui aproximadamente as mesmas características que um corpo de prova após 3 a 6 anos *in situ*, dependendo da composição química do ligante em questão.

O envelhecimento devido aos raios solares não está previsto nos testes de RTFOT e PAV, algumas pesquisas[77,78] já foram realizadas com este fim, entretanto poucas trouxeram contribuições palpáveis. Um dos problemas é a correlação entre medidas de laboratório e a realidade, visto que a duração do dia e a intensidade da luz variam conforme o local e período do ano, além da altura do sol e a poluição, que alteram a qualidade e a quantidade de radiação. Por estas razões, fica difícil correlacionar as condições de exposição em laboratório com a radiação real incidida sobre o pavimento. Mesmo assim, alguns estudos laboratoriais sobre o envelhecimento UV de ligantes asfálticos já foram realizados, porém sem correlação com a real exposição[47]. Estes estudos têm como objetivo entender o mecanismo de envelhecimento UV de ligantes asfálticos *in situ*.

Para se ter uma idéia da temperatura a que o revestimento será submetido nas condições de serviço, existem várias equações propostas na literatura que estimam a temperatura do pavimento, conforme a temperatura ambiente e latitude do local. Como o revestimento asfáltico preto absorve os raios solares, a temperatura máxima na superfície é mais elevada que a do ar. No interior do revestimento a temperatura é ligeiramente inferior[79].

2.4 Caracterização de ligantes asfálticos

Os ensaios clássicos de caracterização e especificação de ligantes asfálticos puros consistem na determinação da penetração à 25°C, norma brasileira NBR-6576[80] e francesa NF EN 1426 [81], determinação da temperatura de amolecimento anel e bola, norma brasileira NBR-6560[82] e francesa NF EN 1427[83] e na determinação da viscosidade Brookfield, norma brasileira MB - 37[84] e francesa NF EN 12595[85]. Outros ensaios, alguns ainda sem especificação, são igualmente utilizados para uma caracterização mais completa do ligante asfáltico puro ou do PMB, entre estes: Cromatografia em coluna de sílica – IATROSCAN, Espectroscopia de Infravermelho – FTIR, Cromatografia por Permeação em Gel “ultra-rápido” – GPC “ultra-rápido”,

Ressonância Magnética Nuclear – RMN H^1 e C^{13} , Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, Reometria de Cisalhamento Dinâmico – DSR, Bending Beam Rheometer – BBR e Estabilidade à Estocagem, no caso de ligantes modificados.

2.4.1 Análise Química

Serão aqui apresentados alguns métodos para a análise da composição química de ligantes asfálticos. Estes métodos podem ser utilizados tanto para ligantes puros quanto PMB, sendo necessário, em alguns casos, adaptar o modo operatório da técnica.

A cromatografia sobre coluna de sílica IATROSCAN permite separar diretamente os constituintes do ligante asfáltico em função de sua polaridade, obtendo-se assim as quatro famílias químicas SARA de Corbett[12]. A Figura 8 ilustra um cromatograma típico obtido a partir de Cromatografia IATROSCAN.

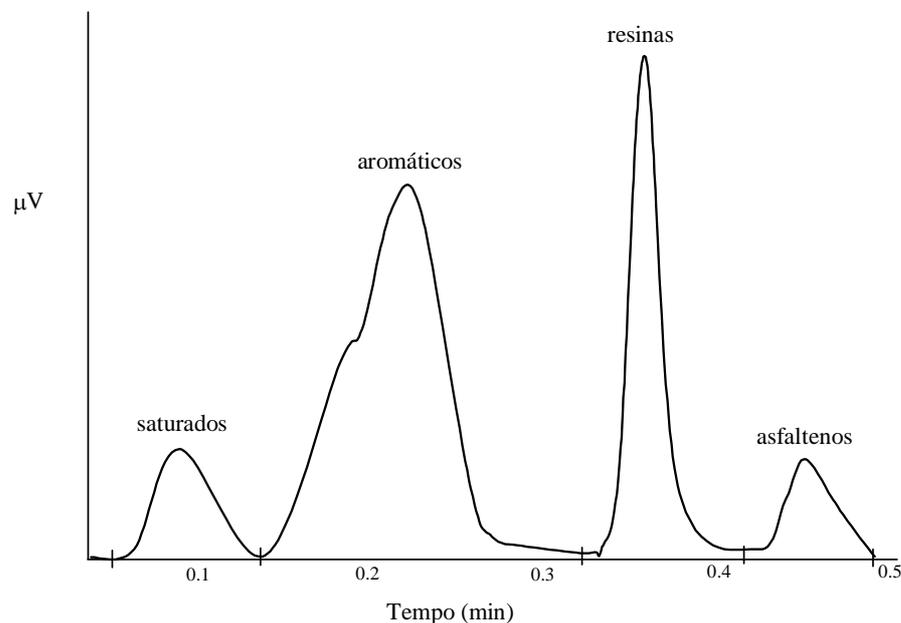


Figura 8: Cromatograma IATROSCAN típico de um ligante asfáltico.

A partir do teor de cada fração SARA pode-se monitorar a evolução da composição química do ligante asfáltico após diferentes tratamentos térmicos e/ou envelhecimento. O cálculo do Ic (Índice de Instabilidade Coloidal) também pode ser realizado a partir do percentual de cada fração química.

Outra análise importante com relação à composição química do ligante asfáltico é a Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). O espectro de FTIR de um ligante asfáltico apresenta várias bandas de absorção características da estrutura química do ligante, as quais estão apresentadas na Tabela 9. A partir de FTIR pode-se também monitorar a evolução de bandas características de oxidação do ligante, como aquela em 1700 cm^{-1} , referente ao grupamento carbonila, ou ainda em 1032 cm^{-1} , referente ao grupamento sulfóxido. Outras bandas também são de interesse, por exemplo, aquela em 1600 cm^{-1} , que é referente aos compostos aromáticos e cuja evolução mostra o consumo destes, no caso de uma oxidação.

A Figura 9 apresenta um espectro típico de um ligante asfáltico puro. O uso de índices estruturais, calculados a partir da área da banda de interesse em relação à área total do espectro, tornou-se uma ferramenta útil na interpretação destes resultados, uma vez que minimizam os erros relativos ao ruído durante a aquisição do espectro e as variações de espessura do filme[69,71]. O FTIR também pode ser utilizado para determinar o teor de polímero adicionado ao ligante asfáltico ou ainda na avaliação da estabilidade estrutural do polímero centrifugado/separado da mistura após o processo de modificação[69,70,71,72].

Os índices estruturais mais comumente calculados são os Índices de Oxidação (I_{oxi}), Sulfóxido (I_{s}), Aromáticos (I_{aro}) e de Condensação (I_{cond}). A Equação 3 exemplifica o cálculo do índice de oxidação.

Equação 3

$$I_{\text{oxi}} = \frac{A_{(\text{C}=\text{O})}}{A_{\text{TOTAL}}}$$

Onde: I_{oxi} = índice de oxidação
 $A_{(\text{C}=\text{O})}$ = área do pico referente a carbonila, em 1700cm^{-1}
 A_{TOTAL} = área total do espectro

Tabela 9: Bandas de infravermelho características de um ligante asfáltico.

Banda (cm^{-1})	Grupamento	Tipo de vibração	Símbolo
2955	Alifáticos (metilas)	Elongação assimétrica	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ - aril e $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ - X
2923	Alifáticos (metilas e metilenos)	Elongação assimétrica	$\nu_{\text{as}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$

2870	Alifáticos (metilas)	Elongação simétrica	$\nu_s \text{CH}_3$
2850	Alifáticos (metilenos)	Elongação simétrica	$\nu_s \text{CH}_2$
1700	Carbonilas	Elongação	$\nu \text{C} = \text{O}$
1600	Aromáticos	Elongação	$\nu \text{C} = \text{C}$
1460	Alifáticos	Deformação no plano	$\delta (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
1376	Alifáticos	Deformação no plano	$\delta (\text{CH}_3)$
1308	Sulfonas	Elongação	νSO_2
1166	Sulfonas	Elongação	νSO_2
1032	Sulfóxidos	Elongação	$\nu \text{S} = \text{O}$
865	Aromáticos (1 H isolado)	Deformação fora do plano	$\gamma \text{C} = \text{CH}$ à 1 H isolado
812	Aromáticos (2-3 H adjacentes)	Deformação fora do plano	$\gamma \text{C} = \text{CH}$ à 2-3 H adjacentes
745	Aromáticos (3-4 H adjacentes)	Deformação fora do plano	$\gamma \text{C} = \text{CH}$ à 3-4 H adjacentes
722	Longas cadeias alifáticas	Rotação	$\text{R} (\text{CH}_2)_n$

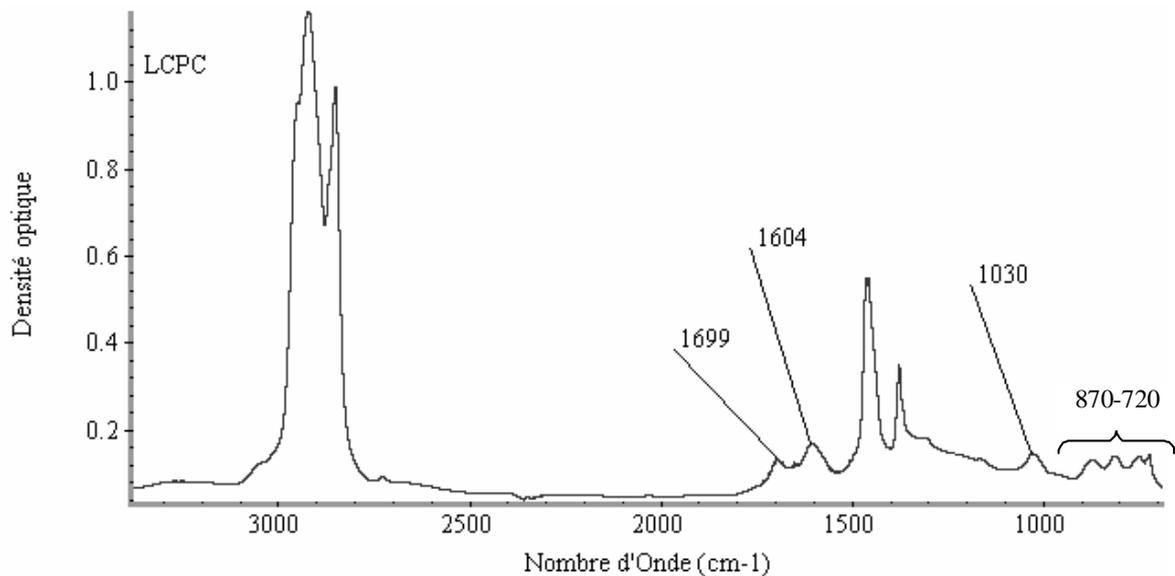


Figura 9: Espectro de FTIR típico de um ligante asfáltico.

A análise química elementar de Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma (ICP) é realizada no ligante asfáltico principalmente com o objetivo de determinar seu teor de enxofre e metais. Um método desenvolvido no LCPC, aonde a amostra é analisada em emulsão aquosa, permite a determinação de Ni, V, P e S com precisão de 5% a um limite de detecção de 10 µg/L[65].

2.4.2 *Análise Estrutural*

A análise estrutural de GPC “ultra-rápido” permite distinguir as populações presentes no ligante asfáltico segundo sua massa molar. Esta técnica cromatográfica recebe este nome devido a alta velocidade de eluição utilizada que não permite a dissociação dos aglomerados em solução, sendo assim possível observá-los e distinguí-los dos compostos restantes. A análise é realizada em soluções a 3% de ligante asfáltico em Tetrahidrofurano – THF. Dependendo do ligante, este pode apresentar 3 populações importantes, as quais representam o equilíbrio coloidal: aglomerados \Leftrightarrow micelas \Leftrightarrow moléculas. Os aglomerados de micelas possuem tempo de retenção na coluna cromatográfica mais curto e normalmente são identificadas no cromatograma por um pico chamado de ‘pico de interação’. Após os aglomerados, saem da coluna as micelas individuais e, por último, as moléculas isoladas ou de baixo peso molecular. Graças a um programa criado pelo LCPC em 1989, o qual ajusta os picos cromatográficos em 3 gaussianas, pode-se avaliar o percentual de cada população no ligante asfáltico analisado. Dependendo do ligante asfáltico pode

ocorrer variação no número de populações observadas via GPC, como foi o caso das amostras analisadas por Herrington e Ball (1996)[63]. Quando o interesse do estudo é o envelhecimento, esta técnica torna-se especialmente interessante, pois através da monitoração do ‘pico de interação’, referente a principal espécie formada no envelhecimento, pode-se avaliar o grau de associação das moléculas de asfalteno. A Figura 10 apresenta um cromatograma típico de GPC para um ligante asfáltico.

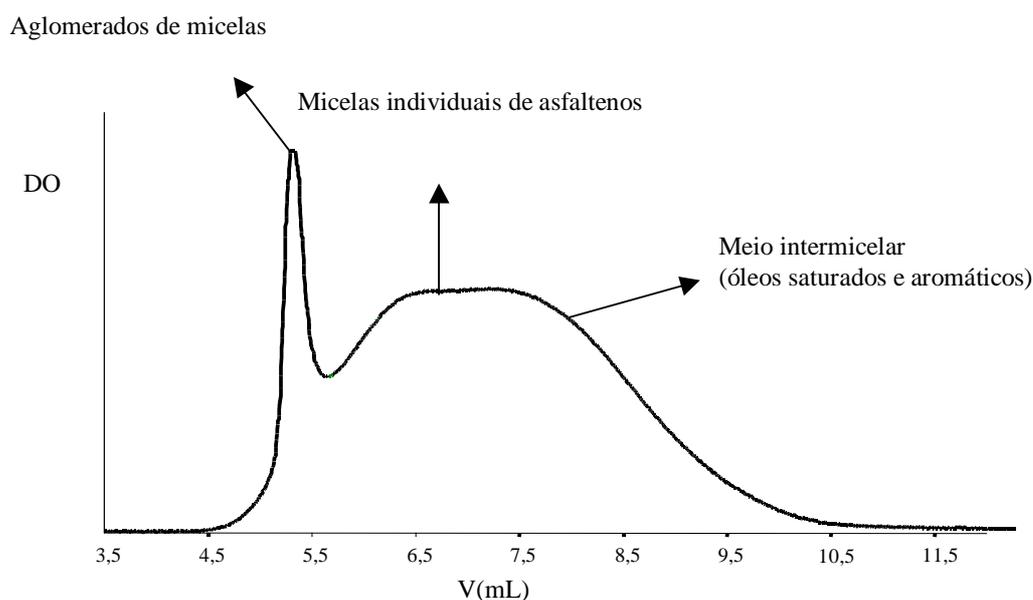


Figura 10: Cromatograma GPC típico de um ligante asfáltico.

Em estudos sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos, Herrington e Ball, em 1996[63], não observaram relação entre os índices carbonila e sulfóxido, calculados via FTIR, e qualquer região do cromatograma de GPC, isto é, as associações intermoleculares não estariam baseadas apenas em ligação de hidrogênio. Por outro lado foram realizadas importantes correlações entre associações intermoleculares visualizadas por GPC e valores de viscosidade absoluta.

2.4.3 Análise Mecânica

A resposta plástica, utilizada para prever a deformação permanente do ligante asfáltico puro ou modificado, pode ser determinada a partir de ensaios simples até métodos mais complexos.

O ensaio do ductilômetro é bastante simples e foi recentemente reconhecido pelo DNIT como norma NBR 15086[86]. Este ensaio consiste em alongar um corpo de prova (em forma de gravata) até 20 cm e, após 1 hora, medir seu retorno. A resposta elástica é dada pelo retorno do corpo de prova, em relação ao seu tamanho original.

A resposta elástica do ligante asfáltico é ainda avaliada com maior precisão através de análise dinâmico-mecânica, em um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico. Este aparelho consiste em submeter a amostra a uma tensão de cisalhamento, com frequência variada, durante todo o intervalo viscoelástico do material. Através da análise do módulo de cisalhamento complexo G^* e do ângulo de fase δ do material, consegue-se comparar os ligantes com diferentes composições químicas e modificados com diferentes tipos e teores de polímeros. Estas propriedades podem ser relacionadas com a resistência à tensão de cisalhamento dos veículos sobre o pavimento. Altas frequências de cisalhamento, a partir de 10^2 Hz, equivalem a altas velocidades dos veículos sobre o pavimento e frequências entre 10^{-2} e 10^2 Hz equivalem ao tráfego normal. Por exemplo, frequências de 10 rad/s equivalem a velocidade de 90 Km/h e de 1 rad/s equivalem a velocidade de 8 Km/h.

O comportamento reológico de ligantes asfálticos normalmente é expresso em curvas de G^* em função de δ , as quais são chamadas de “Curvas de Black” e têm como vantagem serem construídas sem a utilização do Princípio de Superposição Tempo-Temperatura (TTSP). Alguns autores sugerem que a TTSP não se aplica com precisão para ligantes asfálticos, principalmente quando o mesmo possui alto teor de asfaltenos ou cristalinidade [87,88]. Mesmo assim, o TTSP é amplamente utilizado na literatura para a construção de curvas mestras de G^* e δ versus frequência de cisalhamento ω , e existem várias linhas de pesquisa sobre a modelagem do comportamento reológico de ligantes asfálticos em curvas deste tipo

[89,90,91,92]. Para isso, é realizada uma varredura de frequência, de 10^{-2} a 10^2 Hz em diversas temperaturas, obtendo-se isotermas. A curva mestra é obtida pelo encaixe destas isotermas por um fator de deslocamento aT , segundo o TTSP [93].

Para se avaliar o comportamento reológico do ligante asfáltico a baixas temperaturas é utilizado um reômetro de viga à flexão (Bending Beam Rheometer - BBR), o qual mede a rigidez, em *creep*, a baixas temperaturas, e a inclinação da curva *creep versus* tempo de carga. Estes parâmetros são relacionados ao trincamento térmico do ligante asfáltico a baixas temperaturas. O ensaio consiste em aplicar um carregamento em um pequeno corpo de prova prismático do ligante asfáltico já envelhecido (RTFOT + PAV).

2.4.4 Análise Térmica

Dentre os métodos de análise térmica existentes, a Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC é a técnica mais utilizada na caracterização de ligantes asfálticos. O DSC é utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea – T_g e a entalpia de dissolução das frações cristalizáveis do ligante asfáltico. Estas frações são oriundas do CAP e/ou do polímero se o mesmo possuir cristalinidade, como o EVA. Espera-se uma diminuição substancial da T_g do ligante asfáltico, quando o mesmo é modificado com polímero, o que mostra a maior faixa de aplicação deste em relação ao ligante puro. Para a determinação da T_g e do teor de frações cristalizáveis de um ligante asfáltico pode-se utilizar a técnica de DSC chamada clássica, nesta técnica a amostra é submetida a uma rampa linear de temperatura e o sinal resultante é de difícil interpretação, devido a linha de base ruim e a proximidade dos dois eventos. Recentemente, com o lançamento do “DSC moduled”, equipamento em que a amostra é aquecida segundo uma rampa sinoidal de temperatura, tem-se como resultado 2 sinais, um sinal chamado reversível e outro chamado irreversível. O sinal reversível é referente às transições reversíveis, como a T_g , e o sinal irreversível, calculado pelo sinal total menos o reversível, é referente a eventos como a fusão e a cristalização do material. Esta técnica possibilitou uma determinação mais precisa das propriedades térmicas do ligante asfáltico[22,94,95].

2.4.5 Estabilidade a Estocagem

O ensaio de estabilidade a estocagem é realizado no PMB e analisa o risco de segregação do ligante asfáltico e do polímero durante o transporte e estocagem deste. Existem vários métodos de determinação da estabilidade a estocagem, porém todos se baseiam no mesmo princípio: estocagem a quente, sob temperatura controlada, e comparação de uma ou mais propriedades do topo e fundo do corpo de prova.

Este ensaio é realizado no Brasil segundo o método vulgarmente conhecido como 'proveta de estabilização', que consiste em armazenar o PMB à 163^oC durante 4 dias em uma proveta e, após este período, analisar o ponto de amolecimento das amostras retiradas do topo e do fundo da proveta.

O programa SHRP sugeriu o Laboratory Asphalt Stability Test – LAST[16] para determinação da estabilidade a estocagem de PMB. O teste consiste em um aparato especial, onde o ligante modificado é armazenado à 165^oC durante 2 dias. São retiradas amostras do topo e do fundo do aparato em 6, 24 e 48 horas, as quais são avaliadas em um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR, e julgadas estáveis ou não conforme limites pré-estabelecidos.

Na Europa, a determinação da estabilidade de PMB é normalmente realizada em tubos de alumínio de ≈ 15 cm, como os utilizados para pasta de dente (Tooth Past Tube Method), preenchidos com o material e expostos a diferentes temperaturas e tempos. Após o período desejado, o tubo é resfriado e cortado em 3 partes iguais. Os valores de ponto de amolecimento da parte superior e inferior da amostra indicam a estabilidade do PMB. Este ensaio é realizado segundo o projeto de norma europeia PrEN 13399[96]. Este ensaio acaba de ser aprovado no Brasil como norma brasileira NBR 15166.

Objetivos

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos avaliar o mecanismo de envelhecimento de ligantes asfálticos, a influência da radiação UV neste processo, e a influência das propriedades do polímero nas características, inclusive de envelhecimento, do ligante asfáltico modificado por este (PMB).

Para atingir os objetivos, utilizou-se a seguinte sistemática:

- Seleção e caracterização de um ligante asfáltico usualmente utilizado em pavimentação, visando sua modificação por polímeros. A caracterização incluiu uma exaustiva investigação sobre o mecanismo de envelhecimento de ligantes puros, inclusive quando comparado com outro ligante asfáltico de origem diferente e frente à radiação ultravioleta solar;
- Caracterização dos principais polímeros modificadores de asfalto disponíveis no mercado brasileiro. A partir da caracterização dos mesmos se tem um maior entendimento do material, no que diz respeito à relação estrutura-propriedade;
- Seleção de alguns polímeros, conforme sua estrutura, para modificação de um ligante asfáltico;
- Modificação de um ligante asfáltico com os diferentes polímeros escolhidos, segundo um projeto fatorial de experimentos;
- Estudo da influência das propriedades (% de estireno e massa molar) do polímero sobre algumas propriedades do PMB (penetração, ponto de amolecimento, estabilidade a estocagem, Tg e morfologia). Correlação destes resultados com o auxílio de tratamentos estatísticos dos resultados.

- Estudo do mecanismo de envelhecimento do PMB, realizando-se um trabalho aprofundado sobre a influência do polímero neste, inclusive frente a radiação UV e em amostras com diferentes espessuras.

Para tanto, a seguinte estratégia foi adotada: utilização de planejamento de experimentos, o qual possibilita a otimização dos resultados e correlações obtidos, com alta confiabilidade, e realização de parte do trabalho no LCPC, em Paris, onde se tem acesso a equipamentos de caracterização imprescindíveis para uma completa avaliação das propriedades dos ligantes asfálticos.

O objetivo específico do estágio no LCPC foi estudar a influência da radiação UV no envelhecimento de ligantes asfálticos e o papel do polímero neste mecanismo. Para tanto, foi selecionado e caracterizado um ligante asfáltico francês, com as mesmas propriedades do ligante asfáltico brasileiro de base, para comparação. Em seguida, partiu-se para a simulação de envelhecimento do ligante asfáltico em várias etapas: usinagem (RTFOT), “radiação UV” e *in situ* (PAV). Por fim, foi realizada caracterização química, estrutural e mecânica a fim de avaliar o mecanismo de envelhecimento envolvido em cada etapa do processo e também o efeito da adição de polímero neste processo.

Experimental

4 EXPERIMENTAL

A primeira etapa do trabalho consistiu em avaliar as propriedades do ligante asfáltico puro, inclusive frente aos ensaios de envelhecimento. Para tanto, foi necessário utilizar um outro ligante asfáltico, de mesma especificação, para comparar e auxiliar na interpretação dos resultados. Realizou-se então um estudo bastante aprofundado no que diz respeito ao envelhecimento de ligantes asfálticos puros e a relação com suas propriedades, como composição química, estrutura e comportamento viscoelástico. Além das técnicas de envelhecimento já conhecidas, utilizou-se uma nova metodologia de envelhecimento frente à radiação ultravioleta (UV) do sol, estudo inédito na literatura.

A relação entre a estrutura e as propriedades dos copolímeros de estireno e butadieno comerciais, constituiu a segunda etapa do trabalho. Para isto, avaliou-se vários copolímeros do tipo SBS, porém com estrutura e propriedades diferentes, e selecionou-se alguns copolímeros com potencial para a modificação do ligante asfáltico em escala piloto.

Uma vez avaliadas as propriedades dos materiais puros e realizada a modificação do ligante asfáltico, realizou-se o estudo dos ligantes asfálticos modificados (PMB), que constituiu a terceira e última etapa do trabalho. Assim, procurou-se relacionar algumas características dos PMB, como propriedades clássicas, estabilidade a estocagem, Tg e morfologia com as propriedades dos copolímeros puros. Observou-se também o comportamento de dois PMB frente à simulação de envelhecimento UV, segundo a nova metodologia aplicada na primeira etapa aos ligantes puros.

4.1 Materiais

4.1.1 Polímeros

Os polímeros comerciais utilizados neste trabalho consistem de nove (9) amostras do copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS). A Tabela 10 apresenta o código utilizado neste trabalho, o nome comercial do polímero e o seu fabricante.

Tabela 10: Nome comercial, fabricante e código das amostras.

Código	Nome comercial	Fabricante
SBS-1	KD1151	Kraton Polymers do Brasil S.A.
SBS-2	KD1152	
SBS-3*	KD1186	
SBS-4	TR1061	Petroflex Indústria e Comércio S.A.
SBS-5	TR1091	
SBS-6*	TR4181	
SBS-7	TR1072	
SBS-8	TR1073	
SBS-9*	S-411	Dynasol S.A.

* polímero com estrutura radial, conforme informação do fabricante.

4.1.2 Ligantes Asfálticos

Foram utilizados dois ligantes asfálticos de origem e composição química diferentes. Trata-se do ligante asfáltico francês da Companhia ELF, classificado segundo a especificação europeia NF EN 12591 [24] como 35/50, e do ligante asfáltico brasileiro da Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP, especificado segundo as novas especificações do DNIT[37], como CAP 50/70. Este último foi utilizado como ligante de base para a preparação das misturas asfálticas, enquanto que o ligante da ELF foi utilizado apenas para auxiliar no estudo de envelhecimento destes ligantes puros. A Tabela 11 apresenta o código adotado para estes ligantes, seus fabricantes e origem.

Tabela 11: Código, fabricante e origem dos ligantes asfálticos utilizados.

Código	Fabricante	Origem
FRA	Companhia ELF	França
BRA	Refinaria REFAP	Brasil

4.2 Preparação do Ligante Asfáltico Modificado

Os ligantes modificados foram preparados em um reator de aço, com capacidade de 4Kg, da marca SEMCO, modelo ME100L, localizado no LAPAV. A mistura foi realizada à temperatura de $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$ sob agitação cisalhante de 4000 rpm. O agitador cisalhante consiste em um agitador tipo hélice envolto em um "cabeçote" de aço perfurado, com perfurações de 1,5 mm de diâmetro. A foto apresentada na Figura 11 mostra o reator utilizado e, no detalhe, o agitador cisalhante. Durante a mistura, o polímero é forçado a atravessar estas perfurações, promovendo assim o cisalhamento do pellet. Foram estudados dois tempos de mistura, 1 e 2 horas, e dois teores de polímero diferentes, 4 e 8% (massa/massa). Todos os polímeros foram utilizados na forma física de pellet e assim adicionados ao ligante asfáltico BRA.

Após pré-aquecimento em estufa, colocou-se o ligante BRA fluído no reator e, após a temperatura atingir 180°C sob agitação, adicionou-se lentamente a massa de polímero desejada, de modo que a massa total da mistura seja em torno de 3000 g. Após o período desejado, retirou-se o ligante modificado do reator, acondicionando-o em latas de alumínio, limpas e rotuladas. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente para posterior análise.



(a)



(b)

Figura 11: Fotografia do reator de mistura ligante asfáltico + polímero (a) e do agitador cisalhante (b).

4.3 Caracterização dos polímeros

4.3.1 Análise Termogravimétrica – TGA

Determinou-se através desta técnica a faixa de decomposição – ΔT_{DECOMP} e a estabilidade térmica dos polímeros usados como modificadores de asfalto, a fim de verificar se não ocorre degradação dos mesmos durante o processo de mistura asfalto-polímero. Para tanto, foi utilizado um equipamento de TGA modelo 2050, da TA Instruments, sob atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de 25°C a 1000°C . Estes testes foram realizados no LAPOL.

4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Determinou-se através desta técnica a temperatura de transição vítrea do bloco de polibutadieno – $T_{g_{\text{PB}}}$ e a temperatura máxima de oxidação – T_{OXI} dos polímeros usados como modificadores de asfalto. Para tanto, foi utilizado um equipamento de

DSC, modelo 2010, da TA Instruments, sob taxa de aquecimento de 10⁰C/min na faixa de -150⁰C a 500⁰C. Estes testes foram realizados no LAPOL.

4.3.3 Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

Determinou-se através desta técnica os pesos moleculares médios (\bar{M}_n e \bar{M}_w) e a polidispersão (\bar{M}_w/\bar{M}_n) dos polímeros utilizados como modificadores de asfalto. Para tanto, utilizou-se um equipamento da marca Waters, modelo 2410, com detetor de índice de refração. Foram utilizadas três colunas do tipo styragel com partículas de 5 μ , calibradas com padrões de poliestireno. O solvente utilizado foi tetrahidrofurano (THF) à temperatura de 35⁰C. Estes testes foram realizados no LAPOL.

4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear – RMN ¹H e ¹³C

Determinou-se através desta técnica o teor de poliestireno e de polibutadieno incorporado na forma 1,2 e na forma 1,4 *cis* e *trans*, dos copolímeros de estireno usados como modificadores de asfalto. Para tanto, utilizou-se um equipamento da marca Varian Inova, modelo XL-200, operando a 200 MHz, com tempo de aquisição de 3,75 s, ângulo de pulso de 45⁰, à temperatura ambiente. As amostras foram analisadas em tubos de 5 mm, onde foram dissolvidos 10 mg de polímero em CDCl₃. Estes testes foram realizados no Instituto de Química da UFRGS.

4.3.5 Análise Dinâmico Mecânica – DMA

Determinou-se através desta técnica, a temperatura de transição vítrea do bloco de poliestireno – Tg_{PS}, do bloco de polibutadieno – Tg_{PB} e a temperatura máxima de oxidação – T_{OXI} dos polímeros utilizados como modificadores de asfalto, a fim de relacionar os dados obtidos através desta técnica com os obtidos através de DSC. Para tanto, utilizou-se um equipamento da marca TA Instruments, modelo 2890, sob atmosfera de oxigênio, com taxa de aquecimento de 2⁰C/min. Realizou-se uma varredura de temperatura de -150⁰C a 200⁰C, obtendo-se o reograma dos módulos de cisalhamento elástico e viscoso (G' e G'') e da tan δ versus temperatura. O valor de Tg utilizado foi o do máximo do pico de tan δ . Estes testes foram realizados no LAPOL.

A preparação dos corpos de prova obedeceu a seguinte sistemática: os polímeros, em forma de pellet, foram prensados a quente entre duas placas de Teflon® durante 5 min à 200⁰C com pressão constante de 2 ton. em uma prensa da marca CARVER modelo xxx, obtendo-se filmes circulares de polímero com aproximadamente 100 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, os quais em seguida foram resfriados a temperatura ambiente e recortados em retângulos de 30 x 7 mm.

4.3.6 Teste de inchamento

Determinou-se o % de inchamento dos polímeros utilizados como modificadores de asfalto, segundo a norma ASTM D 471-98 – Standart Test Method for Rubber Property – Effect of Liquids. Os testes foram realizados a 40⁰C durante 168 h (1 semana), utilizando-se como óleo de imersão um óleo de processo de base aromático denominado *Flexibor 124* fornecido pela Ipiranga Química. Este óleo possui em sua composição química 5% de Hidrocarbonetos (HC) saturados, 77% de HC aromáticos, 18% de HC polares (nitrogenados, sulfurados) e no máximo 3% de enxofre. O mesmo simula a fração maltênica do ligante asfáltico, ou seja, sem asfaltenos.

A preparação dos corpos de prova para o teste de inchamento obedeceu a seguinte sistemática: os polímeros, na forma de pellets, foram prensados a quente entre duas placas de Teflon® durante 5 min à 200⁰C com pressão constante de 2 ton. em uma prensa da marca CARVEN, obtendo-se corpos de prova circulares com aproximadamente 100 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, os quais em seguida foram resfriados a temperatura ambiente e recortados em retângulos de 20 x 40 mm, sempre em triplicata. Estes testes foram realizados no LAPOL.

4.4 Caracterização dos Ligantes Asfálticos Puros e Modificados

As análises nos ligantes puros e modificados foram realizadas após aquecimento destes a 180⁰C durante 15 minutos, a fim de que se tornem fluídos, e em seguida moldados em corpos de prova de acordo com a análise a ser realizada. Nos casos

em que a amostragem seguiu algum procedimento especial, este está destacado junto a descrição da técnica.

4.4.1 Penetração

A penetração foi determinada de acordo com a norma brasileira MB-107 – Determinação da Penetração de Materiais Betuminosos [80], equivalente a norma francesa NF EN 12591 – Especificação de Ligantes Asfálticos [24]. Neste teste a amostra é fundida, colocada em recipiente apropriado, resfriada a temperatura ambiente e finalmente em banho de água com temperatura controlada à 25⁰C. Após tempo determinado 100 ± 0,50g de amostra é submetida à penetração por agulha padronizada em aparelho adequado denominado penetrômetro à temperatura de 25 ± 0,1⁰C, durante 5 segundos. A penetração é a distância em décimos de milímetro que uma agulha padrão penetra verticalmente na amostra do material sob condições prefixadas de carga, tempo e temperatura. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.4.2 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento dos ligantes foi determinado conforme a norma brasileira MB-164 – Determinação do Ponto de Amolecimento de Materiais Betuminosos (Método do Anel e Bola)[82], equivalente a norma francesa NF EN 12591 – Especificação de Ligantes Asfálticos [24]. Neste teste a amostra é fundida e colocada em um molde que consiste de um anel de latão. O anel contendo a amostra é mantido suspenso em um banho, à temperatura controlada e, sobre ele, é colocada uma bola de aço. O conjunto é aquecido a uma velocidade de aquecimento constante fazendo com que a amostra amoleça dentro do anel e ceda ao peso da bola que se deslocará em uma determinada distância. O ponto de amolecimento (PA) é a temperatura lida no momento em que uma esfera metálica padronizada, atravessando um anel também padronizado, perfeitamente cheio com o material betuminoso, toca uma placa de referência após ter percorrido uma distância de 25,4 mm sob condições especificadas. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.4.3 Espectroscopia FTIR

A composição química dos ligantes foi determinada com auxílio de um espectrofotômetro de Infravermelho. O equipamento utilizado é da marca Nicolet modelo Impact 410, obtendo-se um espectro de 4000 a 400 cm⁻¹ registrado com 64 acumulações de leitura sobre uma pastilha de CsI ou NaCl com um filme fino de

aproximadamente 700 μm de ligante asfáltico. O cálculo da área dos picos foi realizado com o auxílio do software Omnic 3.1. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.4.4 Cromatografia IATROSCAN

A composição química dos ligantes também foi determinada através de um cromatógrafo com colunas de sílica. Utilizou-se o equipamento IATROSCAN MK-5 TLC/FID analyser, obtendo-se um percentual final das quatro famílias genéricas SARA, obtido a partir da média do resultado de 10 “cromarods” eluídos em diferentes solventes segundo sua polaridade. A solução asfáltica analisada possui 2% de ligante asfáltico em CHCl_3 e foi eluída em solventes de diferentes polaridades: n-heptano, solução tolueno/metanol (1:1) e tolueno. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.4.5 Cromatografia “ultra-rápida” GPC

A associação entre as moléculas, ou estrutura, do ligante asfáltico foi determinada com auxílio de um cromatógrafo de gel permeável. Utilizou-se um equipamento da marca Waters, modelo 515. Foram injetados 10 μL de uma solução asfáltica a 3% em THF estabilizado, passando por uma coluna micro-Styragel de 500 Angströms a uma vazão de 2,5 mL/min. Foram utilizados dois detetores, um de refração (Waters modelo 2410), com uma sensibilidade de 64, e outro UV (Waters modelo 440), no comprimento de onda de 340 nm. Para cada amostra foram realizadas duas soluções e para cada solução duas leituras. Os dados foram tratados em um software PL-DCU da Polymers Laboratoires. Estes testes foram realizados no LCPC e no LRPC Méditerranée (Laboratoire Regional des Ponts et Chaussées em Aix-en-Provence).

4.4.6 Reologia

O comportamento reológico dos ligantes foi determinado a partir de um reômetro com tensão controlada da marca METRAVIB VA 2000. Utilizou-se como geometria dos corpos de prova um cilindro de 9,0 mm de diâmetro e 18 mm de altura para tração e compressão à baixas temperaturas (-30 a 30°C) e um disco de 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura para cisalhamento à altas temperaturas (30 à 80°C). A cada temperatura foi realizada uma varredura de frequência, de 1 a 200 Hz, obtendo-se assim várias isotermas. Os resultados foram representados através de

Curvas de Black, ou seja, curvas de módulo G^* versus ângulo delta δ . Estes testes foram realizados no LCPC.

4.4.7 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Esta técnica foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea $-T_g$, do ligante asfáltico puro e modificado. As análises foram realizadas em um equipamento de DSC, modelo 2010, da TA Instruments, sob taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de -100°C a 100°C . Estes testes foram realizados no LAPOL.

4.4.8 Morfologia

Este ensaio foi utilizado para visualizar a dispersão do polímero nas misturas preparadas. Utilizou-se um fotomicroscópio de fluorescência da marca ZEISS, modelo standard 25, com um filtro de $\lambda = 470 \text{ nm}$ (azul). Uma gota da amostra fundida foi colocada entre duas lâminas de vidro e resfriada à temperatura ambiente para visualização. Estes testes foram realizados no Departamento de Genética da UFRGS.

4.4.9 Estabilidade a Estocagem – ‘Tooth Past Tube Method’

A estabilidade a estocagem dos ligantes asfálticos modificados foi determinada através do método conhecido como ‘Tooth Past Tube’ o qual está descrito na norma europeia EN 13399. Neste as amostras são moldadas em corpos de prova, do tipo tubos de alumínio como os utilizados para pasta dental, e colocados em pé durante um determinado período em estufa a uma determinada temperatura. Em seguida estes são retirados da estufa e armazenados rapidamente em freezer (-24°C). A abertura dos tubos, análise visual da separação de fases e corte da amostra deve ser feito o mais rápido possível. Assim para cada tubo têm-se dois pedaços que são analisados em separados por ponto de amolecimento (PA) e FTIR. Quando a diferença do ponto de amolecimento das duas partes for maior que 5°C e/ou a dosagem de polímero (via FTIR) for superior a 2%, o PMB é julgado instável. Neste trabalho as amostras foram submetidas a temperatura de 140°C durante 24 h e em seguida analisadas por PA e FTIR. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.5 Simulação de Envelhecimento

A simulação de envelhecimento dos ligantes asfálticos foi realizada segundo três procedimentos diferentes. O primeiro trata-se de uma seqüência de ensaios denominada Simulação Clássica de Envelhecimento, que consiste no teste RTFOT seguido do teste PAV. O segundo trata-se também de uma seqüência, porém com sessões de exposição UV intercaladas entre os testes RTFOT e PAV, denominada Simulação de Envelhecimento UV. O terceiro procedimento é a exposição direta do ligante a radiação UV.

Na Simulação Clássica de Envelhecimento, o ligante sofreu envelhecimento através do teste RTFOT e em seguida foi envelhecido pelo teste PAV. Na Simulação UV de Envelhecimento, o ligante foi inicialmente envelhecido por RTFOT e após foram colocados 12,5 g deste em placas com diâmetro de 14,0 cm, a fim de formar um filme de ligante asfáltico com 2 mm de espessura. O ligante em placas foi então exposto a radiação UV e/ou somente ao calor e finalmente foi envelhecido através do ensaio PAV.

Na exposição direta do ligante asfáltico a radiação UV, foram confeccionados filmes finos do ligante fresco (não-envelhecido). Para tanto, aplicou-se uma fina camada, inferior a 700 μm , de ligante asfáltico sobre uma pastilha de CsI ou NaCl, usualmente utilizadas para análise FTIR. O filme foi exposto diretamente ao efeito UV e/ou calor durante 5, 24, 48, 72, 96 e 192 h. Os ensaios de envelhecimento utilizados estão descritas a seguir.

4.5.1 Rolling Thin Film Over Test – RTFOT

Este ensaio simula o envelhecimento do ligante asfáltico durante sua usinagem. Para isto, um filme fino de ligante asfáltico, em rotação constante, é exposto à temperatura de 165°C durante 75 minutos em presença de oxigênio. Após este período o material normalmente é avaliado segundo sua variação de massa (expressa em %) e também pela evolução de suas propriedades clássicas, como Pen, PA e viscosidade dinâmica. Este teste foi realizado de acordo com a norma

européia NF EN 12607-1, baseada na norma americana ASTM D 2872-88. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.5.2 Efeito UV

Este ensaio simula o envelhecimento do ligante asfáltico devido a incidência de radiação solar sobre o pavimento. O equipamento é da marca Atlas UV 2000, utilizado normalmente para ensaios de especificação de tintas. A temperatura interna da câmara é de 60°C e a intensidade de radiação incidida é de 0,77 W/m². A calibração das lâmpadas UV foi realizada 1 vez por semana, durante as 4 semanas de envelhecimento. Até o momento, não existe uma norma para utilização deste equipamento para envelhecimento de ligantes asfálticos, por isso a câmara foi adaptada para receber as amostras de ligante asfáltico em placas. Para tanto, foi soldada uma barra de aço, de aproximadamente 20 cm, na parte interna inferior da câmara, que serviu de suporte para as placas contendo as amostras. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.5.3 Efeito calor

As amostras foram colocadas igualmente em estufas a 60°C, com circulação de ar, para fins de comparação entre o efeito UV e o efeito calor, uma vez que dentro da câmara UV tem-se também a temperatura constante de 60°C. Estes testes foram realizados no LCPC.

4.5.4 Pressure Aging Vessel – PAV

Este ensaio simula o envelhecimento do ligante asfáltico *in situ*, ou seja, ação do tráfego combinada com o ambiente. É realizado em um vaso sob alta pressão, a 21,0 bars, durante 20 h a 100°C. Nestas condições, o material já envelhecido por RTFOT, após sofrer envelhecimento PAV, possui aproximadamente as mesmas propriedades de um material envelhecido 3 a 6 anos *in situ*. Para que um ligante envelhecido apenas por PAV atinja as mesmas propriedades, é necessário um tempo maior de ensaio, como 25 h à 21 bar de pressão para simular 3 a 6 anos de envelhecimento *in situ*. Este teste é realizado de acordo com a norma americana SHRP/ AASHTO PP1. Estes testes foram realizados no LRPC Méditerranée, em Aix-en-Provence.

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes as três etapas deste estudo estão apresentados e discutidos neste capítulo. Inicialmente avaliaram-se as propriedades dos ligantes asfálticos puros, inclusive frente aos ensaios de envelhecimento. A avaliação dos ligantes foi realizada de maneira comparativa, devido a complexidade do material. A simulação de envelhecimento dos ligantes asfálticos frente a radiação UV mereceu destaque devido ao ineditismo deste estudo. Após caracterização dos ligantes asfálticos, objetivou-se caracterizar e selecionar os polímeros modificadores, avaliando-se vários copolímeros do tipo SBS com estrutura e propriedades diferentes. Uma vez avaliadas as propriedades dos materiais puros e realizada a modificação do ligante asfáltico, estudou-se os ligantes asfálticos modificados (PMB) relacionando-se algumas características dos PMB com as propriedades dos copolímeros puros. Além disso, avaliaram-se dois PMB frente à nova metodologia de simulação de envelhecimento UV.

5.1 Ligantes Asfálticos Puros – Estudo do Envelhecimento.

O ligante asfáltico BRA, que foi utilizado como ligante de base na modificação com polímeros, ao ser recebido foi caracterizado segundo algumas técnicas utilizadas na especificação de ligantes asfálticos, como penetração à 25^oC e ponto de amolecimento. A evolução de sua composição química, estrutura e comportamento viscoelástico, ao longo de seu envelhecimento também foi avaliada. Para tanto, técnicas de caracterização, como Espectroscopia FTIR, Cromatografia em coluna de sílica IATROSCAN, análise elementar ICP, Cromatografia GPC ultra-rápida e Reometria de cisalhamento dinâmico DSR, foram utilizadas.

O estudo do envelhecimento do ligante asfáltico puro constituiu um estudo inédito, uma vez que, além do envelhecimento clássico (RTFOT+PAV), também foi avaliado o efeito da radiação UV na degradação do ligante. Nesta etapa adotou-se um outro ligante asfáltico, identificado como FRA, de mesma especificação, porém de

diferente origem do ligante BRA. O ligante BRA é proveniente da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), Canoas/RS/Brasil, e o ligante FRA é proveniente da Companhia ELF, Paris/França. O ligante FRA também foi caracterizado segundo as mesmas técnicas utilizadas para o ligante BRA e a comparação entre suas propriedades e perfis frente ao envelhecimento clássico e UV foi de suma importância para a compreensão destes resultados.

A seguir estão apresentados os resultados referentes ao estudo do envelhecimento destes dois ligantes, inicialmente segundo simulação clássica e após segundo simulação UV de envelhecimento.

5.1.1 Comparação dos ligantes asfálticos após Simulação Clássica de Envelhecimento

Antes de serem submetidos aos ensaios de envelhecimento, os ligantes asfálticos foram caracterizados através de ensaios clássicos, a fim de classificá-los quanto a sua especificação. Para tanto, foram determinados a penetração (Pen) à 25^oC e o ponto de amolecimento (PA) dos ligantes FRA e BRA antes e após simulação RTFOT, conforme previsto na norma de especificação de ligantes asfálticos NF EN 12591 – *Spécifications des bitumes routiers* [24] e também nas novas especificações do DNIT. A Tabela 12 apresenta os valores de Pen à 25^oC e do PA dos ligantes asfálticos FRA e BRA, antes e após ensaio RTFOT, bem como os limites aceitos pelas normas francesa e brasileira com relação ao valor e variação do PA após RTFOT e da Pen residual (%Pen res), calculada pela razão entre a Pen antes e após o ensaio de RTFOT.

Tabela 12: Propriedades clássicas dos ligantes asfálticos originais.

	FRA		BRA	
	original	após RFTOT	original	após RFTOT
Pen (1/10mm)	42	29	53	34
Pen res. (%)				
Limite (NF EN 12591 p/ 35/50) > 53%		69		64
Limite (DNIT p/ CAP 50/70) > 55%				
PA (°C)				
Limite após RTFOT (NF EN 12591)* > 52,0°C	53,0	58,5	49,3	54,4
Δ PA (°C) antes e após				
$\Delta_{m\acute{a}x} = 8^{\circ}\text{C}$ (NF EN 12591 e DNIT)		5,5		5,1

* não especificado pelo DNIT.

Segundo os resultados obtidos, ambos os ligantes asfálticos podem ser enquadrados na mesma especificação, seja esta brasileira (tipo CAP 50/70) ou europeia (tipo 35/50). Mesmo que ambos ligantes asfálticos se enquadrem na mesma especificação, observa-se, segundo análise dos valores de Pen e PA, que o ligante FRA é levemente mais consistente que o ligante BRA, pois possui menor Pen e PA ligeiramente mais alto. O ligante FRA pode inclusive se enquadrar na especificação brasileira como um CAP 30/45, estando no limiar entre estas duas classificações. Da mesma forma, o ligante BRA está no limiar entre as especificações francesas de 35/50 e 40/60.

Classificar estes dois ligantes como sendo do mesmo tipo foi uma consideração necessária e um ponto de partida importante para prosseguir com análises mais detalhadas sobre seu envelhecimento. Sabe-se, portanto, que os ensaios de especificação são puramente físicos e que a durabilidade de ligantes asfálticos está intimamente relacionada com a sua composição química[43,53,97]. Por isso, realizou-se a seguir a análise elementar dos ligantes asfálticos, a fim de identificar a presença de enxofre e metais, os quais são fatores importantes quando tratamos de envelhecimento.

Os elementos químicos Ni, V, S e P além de indicadores da origem de um ligante asfáltico[65], podem influenciar no mecanismo de envelhecimento destes[43,44,54]. Estudos precedentes destacaram que as frações do ligante asfáltico susceptíveis a oxidação, ou envelhecimento, apresentam entre outras características, traços de metais [43,44,52,53,54]. Resolveu-se então, ainda para fins de caracterização,

investigar a presença de alguns elementos químicos nos ligantes asfálticos, através de análise elementar ICP (Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma). A análise foi realizada nos *Laboratoires Central des Ponts et Chaussées* em Paris, segundo técnica já publicada[65].

A Tabela 13 apresenta os teores, em ppm, de Ni, V, S e P presentes nos ligantes FRA e BRA. Os resultados mostram que os ligantes possuem diferentes teores de metais, principalmente no que diz respeito ao teor de vanádio e enxofre. O ligante FRA é originalmente mais rico nestes elementos que o ligante BRA. Ao se situar estes ligantes no gráfico Ni *versus* V [61,65] da Figura 12, observa-se que ambos não possuem origem definida. Provavelmente estes ligantes foram obtidos de misturas de óleos brutos de diferentes origens.

Tabela 13: Resultado análise elementar ICP dos ligantes FRA e BRA.

	FRA	BRA
Ni (ppm)	54,0	39,5
V (ppm)	149,5	77,5
S (%)	3,5	1,8
P (ppm)	nd	nd

nd = não detetável

Estudos precedentes relacionaram o endurecimento do ligante asfáltico a seu teor de vanádio[54], e atribuíram a este elemento um poder catalítico no processo de foto-oxidação do asfalto[52]. O enxofre, por sua vez, pode se oxidar facilmente ou comportar-se como um agente reticulante, como o faz na vulcanização de borrachas[64,98]. Sendo assim, pela análise elementar, o ligante FRA seria um ligante asfáltico com alto potencial de envelhecimento, no sentido de formar mais compostos oxigenados e moléculas de alta massa molar, principalmente sob incidência de luz.

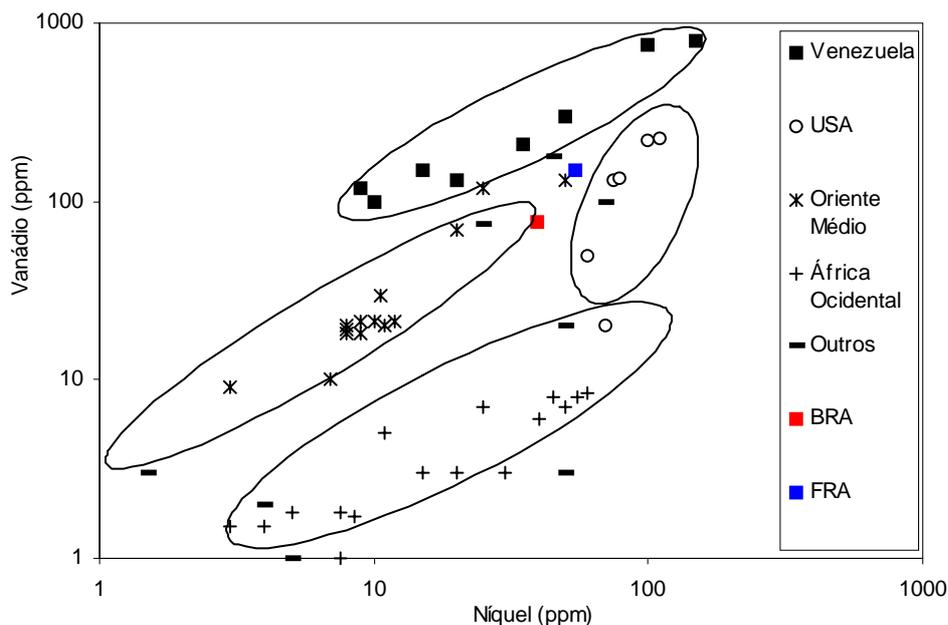


Figura 12: Origem dos ligantes BRA e FRA em função do teor de Ni e V.

Depois de finalizada a caracterização dos dois ligantes asfálticos puros, realizou-se a simulação clássica de envelhecimento em laboratório, ou seja, RTFOT seguido de PAV, conforme seqüência apresentada no Esquema 3. Desta forma simula-se o envelhecimento do ligante asfáltico durante sua usinagem (ensaio RTFOT) e *in situ* (ensaio PAV). A avaliação dos ligantes após cada etapa de envelhecimento foi realizada segundo sua composição química, estrutura e comportamento viscoelástico.



Esquema 3: Seqüência de ensaios da simulação clássica de envelhecimento.

5.1.1.1 Evolução Química

A evolução da composição química dos ligantes asfálticos ao longo do processo de envelhecimento foi acompanhada por duas técnicas, Espectroscopia FTIR e

Cromatografia IATROSCAN. A técnica de FTIR monitora a formação, ou o consumo, de grupamentos funcionais que podem estar envolvidos no envelhecimento do ligante asfáltico, dentre estes a formação de carbonilas, sulfóxidos e a substituição de anéis aromáticos. A técnica IATROSCAN trata-se de um tipo de cromatografia em coluna de sílica aonde famílias químicas são separadas segundo sua polaridade, obtendo-se assim as frações genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (frações SARA).

A interpretação dos resultados de FTIR foi realizada sob a forma de índices estruturais, os quais são calculados pela razão entre a área do pico de interesse e a área total dos picos abaixo de 2000 cm^{-1} dos espectros. Os picos acima de 2000 cm^{-1} foram descartados a fim de reduzir a margem de erro dos resultados deste estudo, uma vez que em alguns espectros estes estavam saturados. Os índices considerados, assim como sua banda de referência e o grupo funcional envolvido estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Índices estruturais utilizados na análise FTIR

Índice	Banda de referência (cm^{-1})	Grupo analisado
I _{oxi}	1700	C=O
I _{aro}	1600	C=C (aromático)
I _s	1032	S=O
I _{cond}	870 - 720	C=CH à 1H isolado, 2-3 e 3-4 H adjacentes, respectivamente

Os gráficos da Figura 13 apresentam os valores dos índices estruturais, calculados a partir dos espectros de FTIR, ao longo das etapas de envelhecimento clássico. Observa-se que os ligantes asfálticos possuem composição química diferente, mesmo quando frescos. O ligante FRA possui seus anéis aromáticos mais condensados e substituídos ($\uparrow I_{\text{cond}}$ e $\downarrow I_{\text{aro}}$) e maior teor de S=O (I_s), o que indica maior oxidação/envelhecimento. Ao longo das etapas de envelhecimento, a formação de grupamentos carbonila, representada pelo I_{oxi} , ocorre apenas no ligante BRA. Para o ligante FRA não foi possível demarcar a área deste pico. O desaparecimento de bandas de compostos aromáticos, provavelmente consumidos

na reação de formação de novos aglomerados de asfaltenos, foi observado apenas para o ligante BRA. Para ambos ligantes se observou um aumento da banda do grupamento sulfóxido, os quais também são produtos da oxidação destes. O aumento do índice de condensação também foi observado apenas para o ligante BRA, o qual atingiu após RTFOT o mesmo valor inicial do ligante FRA. Ao se observar a variação dos valores dos índices durante o envelhecimento clássico, notou-se que o ligante BRA apresenta uma maior variação na sua composição química que o ligante FRA, principalmente após ensaio RTFOT.

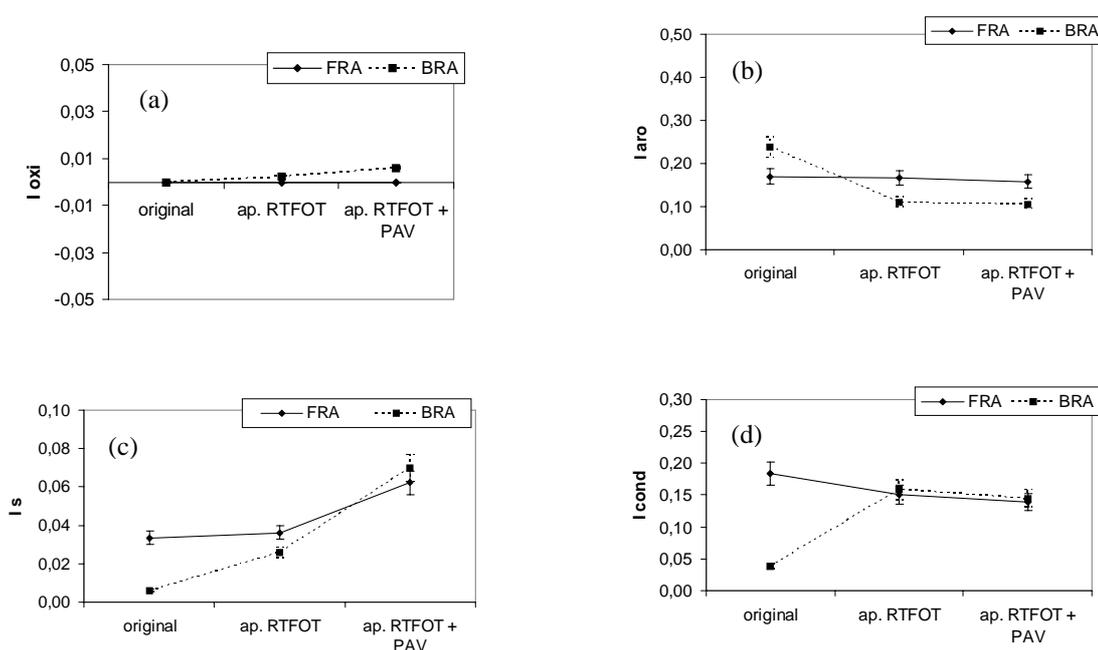


Figura 13: Índices de oxidação (a), aromáticos (b), sulfóxidos (c) e condensados (d) para os ligantes asfálticos FRA e BRA após etapas da simulação clássica.

A evolução da composição química do ligante asfáltico, observada via FTIR, não deve ser necessariamente relacionada com a evolução das frações observadas via IATROSCAN. Isto porque está se analisando compostos diferentes, por exemplo, os compostos aromáticos observados via FTIR podem estar presentes nas frações de aromáticos, resinas e asfaltenos, observados via IATROSCAN. A Figura 14 apresenta a evolução das frações químicas SARA, dos ligantes FRA e BRA, ao longo do envelhecimento clássico. Assim como na análise FTIR, observa-se que os ligantes, mesmo quando frescos, possuem composição química ligeiramente diferente, isto é, o ligante FRA é levemente mais rico em fração aromática que o

BRA. Com o envelhecimento observa-se que o teor de saturados não apresenta variação significativa, podendo-se considerar como constante, enquanto que os teores de resinas, aromáticos e asfaltenos apresentam variação. Ambos ligantes apresentam maior variação de composição química após simulação PAV, esta é mais agressiva que o RTFOT, pois simula vários anos de serviço e envelhece mais o ligante asfáltico, fazendo com que grande parte dos compostos aromáticos se condensem (redução média de 9% sobre o %total) produzindo resinas (aumento médio de 5% sobre %total) e parte das resinas produzam asfaltenos (aumento médio de 4% sobre % total). Neste ponto, o meio intermicelar (saturados + aromáticos) está presente em média 45% do total e as micelas de asfaltenos e resinas, em maior teor, dificilmente conseguem se estabilizar, formando assim uma mistura bastante instável. Tal fato pode ser observado na Figura 15, a qual apresenta a evolução do índice de instabilidade coloidal, I_c . Considera-se que quanto mais elevado este índice, mais instável é o colóide.

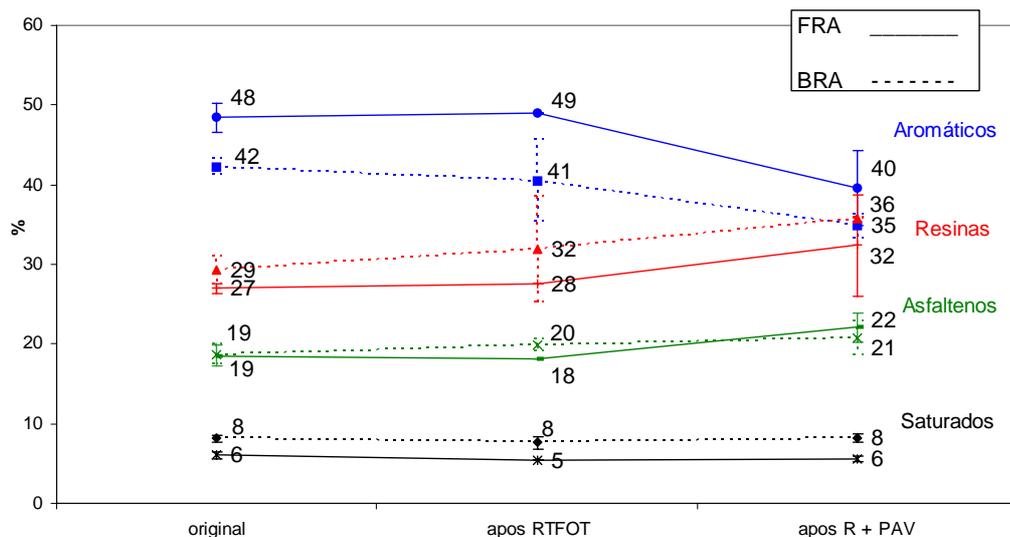


Figura 14: Evolução das frações SARA dos ligantes após as etapas de envelhecimento clássico.

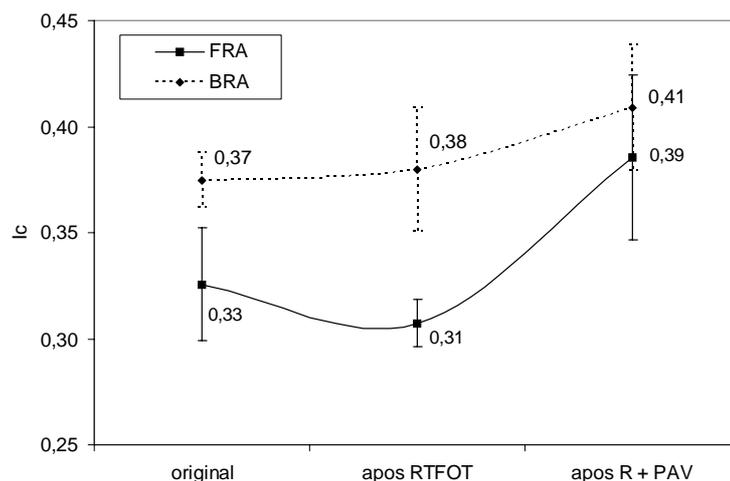


Figura 15: Evolução do Índice de Instabilidade Coloidal, I_c , após etapas de envelhecimento clássico.

Observou-se, através da análise química, que com o envelhecimento os ligantes asfálticos oxidam-se no sentido de formar compostos como C=O e S=O, e que suas moléculas se condensam para formar novos compostos de maior massa molar, como resinas e asfaltenos, tornando o meio coloidal bastante instável devido a escassez de óleos intermicelares. Os ligantes asfálticos FRA e BRA seguem esta mesma tendência, e o ligante BRA parece ser mais sensível as condições de envelhecimento utilizadas. A formação de macromoléculas ou aglomerados de moléculas de asfaltenos, através da formação de ligações covalentes ou interações intermoleculares, como pontes de hidrogênio, é facilmente observada através de Cromatografia GPC ultra-rápida e é assim chamada de análise estrutural.

5.1.1.2 Associação das Moléculas de Asfaltenos – Estruturação

A estrutura, ou arranjo molecular, do ligante asfáltico, pode ser facilmente observado através de cromatografia GPC ultra-rápida. A interpretação destes resultados é realizada normalmente através da deconvolução de um cromatograma em gaussianas, a fim de quantificar o teor de cada fração segundo sua massa molar.

Depois de realizada a deconvolução dos cromatogramas obtidos, observou-se um caso atípico no que se refere ao número de gaussianas necessárias para se avaliar o cromatograma, ou seja, ao invés de três usualmente utilizadas, foi preciso utilizar quatro gaussianas. A região do pico de interação apareceu nos resultados experimentais com um 'ombro' sobreposto a esta, o que nos obrigou a utilizar mais

uma gaussiana para quantificar esta nova fração, com massa molar intermediária entre os aglomerados de micelas e as micelas isoladas. A Figura 16 apresenta um cromatograma de GPC com um exemplo de curva experimental e as 4 curvas gaussianas utilizadas na deconvolução desta. Analisando-se este gráfico (tempo de retenção *versus* densidade ótica), considerou-se que a região relativa à curva 1 é referente aos aglomerados de micelas de asfaltenos, a da curva 2 é então referente as micelas individuais de asfaltenos de maior massa molar, a da curva 3 é referente as micelas de menor massa molar, e a da curva 4 é referente as moléculas isoladas, ou seja, óleos saturados e aromáticos, que constituem o meio intermicelar.

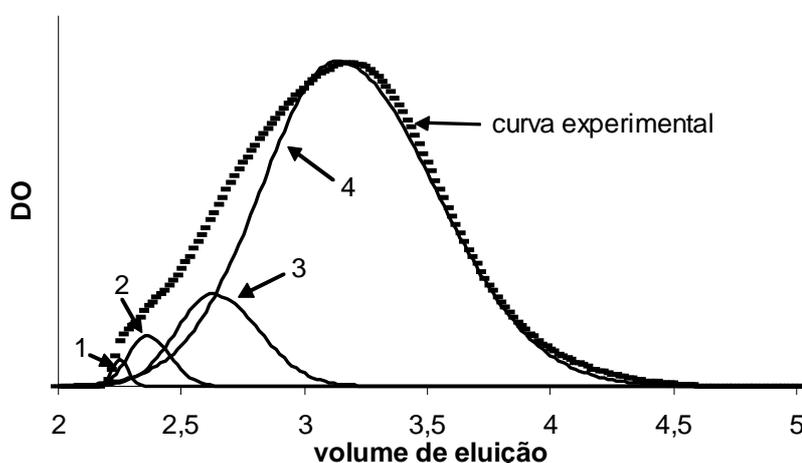
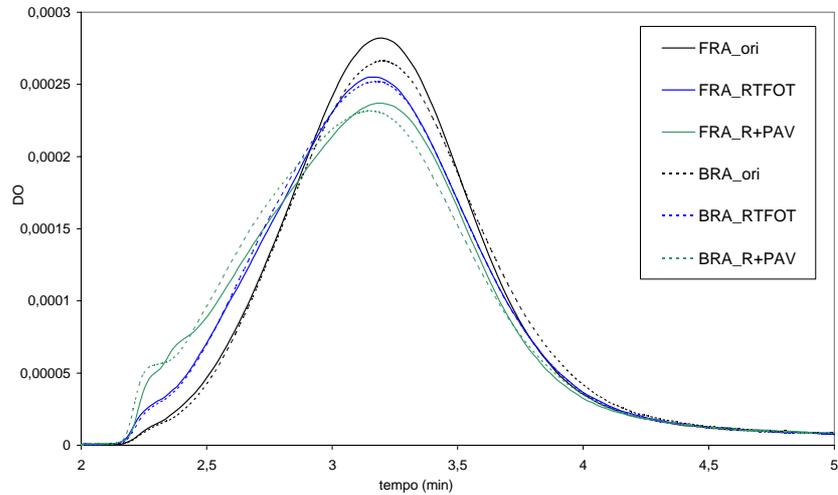


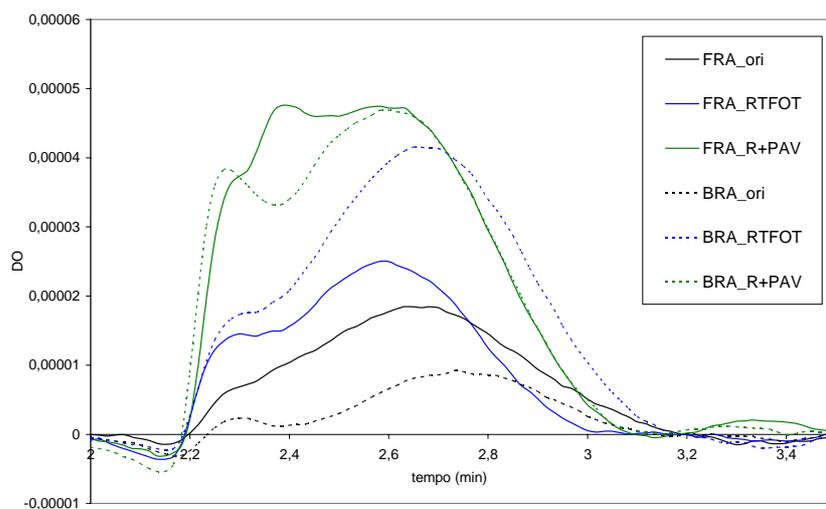
Figura 16: Curva experimental e curvas de deconvolução.

A Figura 17 mostra comparativamente os cromatogramas obtidos para os ligantes FRA e BRA em cada etapa. Na Figura 17a tem-se o cromatograma como emitido pelo equipamento, sem deconvolução, e na Figura 17b observa-se o cromatograma já deconvoluído e subtraído da gaussiana 4, aquela referente ao meio intermicelar. Pode-se desta maneira comparar visualmente o arranjo estrutural dos ligantes ao longo de seu envelhecimento, porém devido a complexidade do material e da interpretação destes resultados, resolveu-se expressá-los em termos de área relativa de cada gaussiana em relação à área total do cromatograma. Como o interesse deste estudo é o envelhecimento e este está associado à formação de compostos de alta massa molar, ou seja, à esquerda do cromatograma, reportou-se estes resultados principalmente em termos da área relativa da gaussiana 1 (pico de interação) e gaussiana 2, referentes respectivamente aos aglomerados de asfaltenos

e as micelas de maior massa molar formados durante o envelhecimento dos ligantes asfálticos.



(a)



(b)

Figura 17: Cromatograma completo (a) e deconvoluido e subtraído da gaussiana 4 (b) para os ligantes FRA e BRA em cada etapa de envelhecimento clássico.

A Figura 18 apresenta comparativamente as áreas do pico de interação (a) e da gaussiana 2 (b), referente aos compostos de maior massa molar ou aglomerados de asfaltenos, para o ligante FRA e para o ligante BRA, determinadas após cada etapa da simulação clássica do envelhecimento. Observa-se que os ligantes mesmo antes de serem submetidos ao envelhecimento já apresentavam um pico de interação, sendo este mais intenso para o ligante FRA. Ambos ligantes apresentaram formação

de aglomerados e micelas de asfaltenos com o envelhecimento, porém de maneira diferenciada. Enquanto que para o ligante FRA a formação destes compostos foi sutil, para o ligante BRA já foi acentuada após o ensaio de RTFOT sendo então mais significativa após o ensaio de PAV. O ligante BRA, o qual apresentou maior variação na sua composição química no sentido de formar compostos mais pesados, foi o ligante que apresentou visualmente maior envelhecimento após simulação RTFOT + PAV. Uma vez que ambos ligantes asfálticos pertencem à mesma classe de especificação, podem-se atribuir estas diferenças a variações na composição química ou a presença de enxofre e metais, como Ni e V, que conforme já foi visto, podem ser catalisadores das reações que ocorrem durante o envelhecimento.

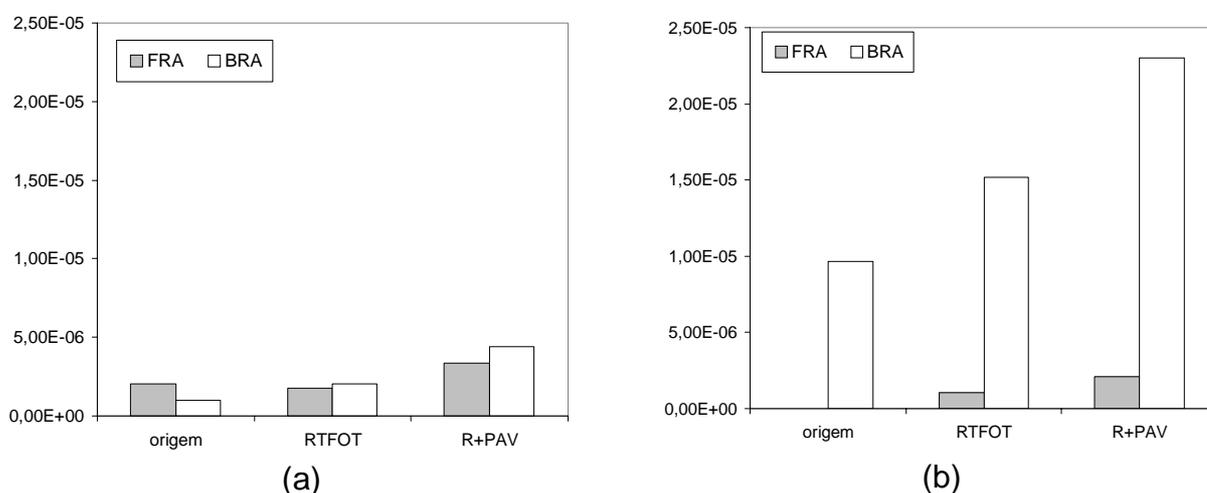


Figura 18: Área relativa da gaussiana 1 (a) e gaussiana 2 (b) dos ligantes asfálticos FRA e BRA após etapas da simulação clássica.

5.1.1.3 Comportamento Reológico

O comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos pode ser relacionado com a associação de suas macromoléculas, ou seja, com a maneira como estão estruturados seus aglomerados de asfaltenos, os quais observou-se via GPC ultra-rápido. Quanto mais aglomeradas estiverem suas moléculas, mais elástica será a resposta a uma tensão aplicada.

Ao observarmos o reograma da Figura 19, o qual mostra o módulo em função da frequência à temperatura de 20°C, observa-se que o ligante FRA original é mais consistente, ou seja, possui maior módulo complexo E^* à esta temperatura, quando

comparado com o ligante BRA original. Este resultado está de acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, que mostram que o ligante FRA é ligeiramente mais consistente que o BRA (\downarrow Pen, \uparrow PA).

Observa-se também, no mesmo reograma, que ambos ligantes apresentam maior módulo após RTFOT, isto se deve à formação de espécies de maior massa molar, como os aglomerados de asfaltenos, e assim de maior consistência durante o envelhecimento. Após RTFOT o ligante BRA apresentou uma maior variação de módulo, em relação ao original, que o ligante FRA, o que pode significar uma maior susceptibilidade ao envelhecimento do primeiro. Estão apresentados também os dados referentes ao ligante FRA após envelhecimento RTFOT + PAV, os quais mostram um coerente acréscimo no valor do módulo E^* .

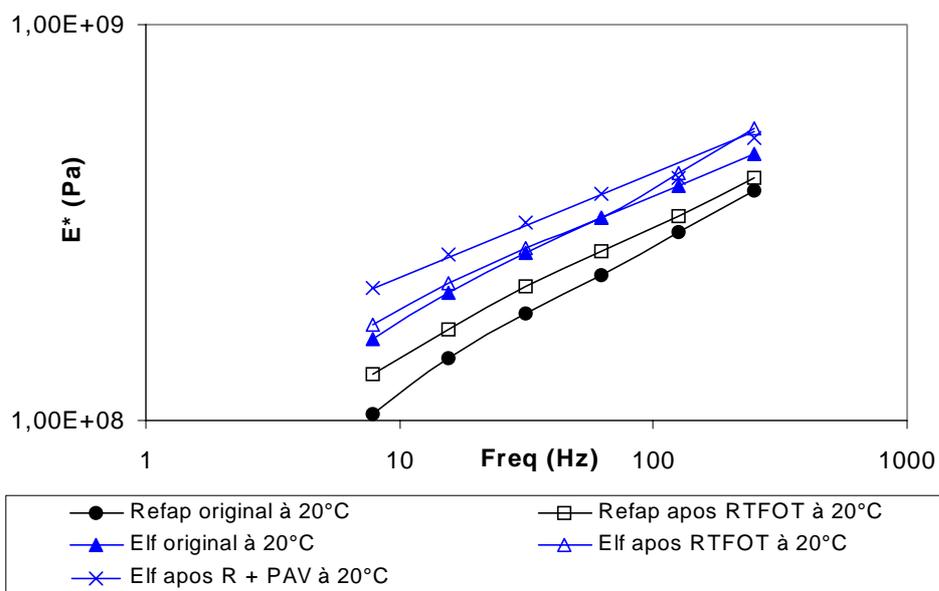


Figura 19: Módulo E^* vs frequência, à 20°C, após etapas de envelhecimento clássico.

A partir dos dados reológicos calculou-se também a Susceptibilidade termo-elástica, ou E'_T , dos ligantes asfálticos. Esta é calculada pela razão entre os módulos elásticos E' a diferentes temperaturas e mesma frequência, conforme a Equação 4:

$$E'_T = E' (20^\circ\text{C}; 7,8 \text{ Hz}) / E' (50^\circ\text{C}; 7,8 \text{ Hz})$$

A Tabela 15 apresenta os valores de E'_T calculados. Confirma-se que o ligante BRA é mais susceptível ao envelhecimento que o ligante FRA. O mesmo comportamento é observado após envelhecimento. O valor de E'_T calculado para o ligante BRA foi superior ao FRA em todas etapas, corroborando, então, a maior susceptibilidade ao envelhecimento do ligante BRA.

Tabela 15: Susceptibilidade termo-elástica E'_T para os ligantes FRA e BRA.

	E'_T
FRA original	10000
BRA original	25366
FRA após RTFOT	4005
BRA após RTFOT	8060
FRA após RTFOT + PAV	1342
BRA após RTFOT + PAV	2500

5.1.1.4 Considerações Finais

Analisando-se comparativamente os resultados obtidos na simulação clássica de envelhecimento dos ligantes asfálticos, pode-se afirmar que o ligante FRA não apresenta grande variação química, estrutural e reológica neste processo, e que este ligante também parece ser originalmente mais envelhecido, pois é mais consistente (\downarrow Pen) e possui mais aglomerados de asfaltenos (\uparrow pico de interação), estando suas moléculas mais condensadas (\uparrow I_{cond}), além de apresentar maior teor de S=O (\uparrow I_s) quando fresco. Assim, o ligante FRA é um ligante menos susceptível ao envelhecimento clássico, como mostrou seu índice de susceptibilidade térmica, pois já estaria bastante envelhecido.

Já o ligante BRA é originalmente menos envelhecido, pois possui menor consistência (\uparrow Pen), menos aglomerados de asfaltenos (\downarrow pico de interação), suas moléculas encontram-se menos condensadas (\downarrow I_{cond}) e com menor teor de S=O (\downarrow I_s) que o ligante FRA. O ligante BRA ainda possui substratos para envelhecer, o

que é confirmado pela sua maior susceptibilidade térmica em todas etapas de envelhecimento.

A avaliação dos ligantes asfálticos BRA e FRA por simulação clássica de envelhecimento mostra claramente que estes apresentam perfis de envelhecimento diferenciados. Estas diferenças podem ser em consequência de sua diferente origem e processos de obtenção, o que implica em diferente teor de metais em sua composição química, bem como diferentes condições térmicas a que os ligantes asfálticos já foram submetidos. Sabe-se que, devido à complexidade destes materiais, provavelmente a diferença entre ambos ligantes não seja consequência de uma causa isolada, e sim de um conjunto de fatores.

O fato de o elemento vanádio atuar como fotocatalisador, e do ligante FRA apresentar concentração superior deste elemento, pode acentuar as diferenças no mecanismo de envelhecimento destes ligantes asfálticos, além de impor um perfil bem particular frente a reações em presença de luz.

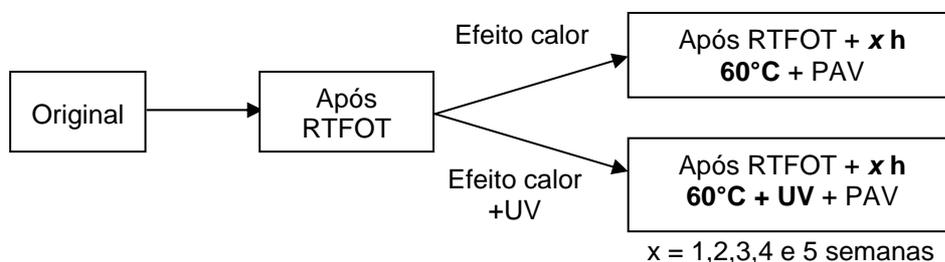
5.1.2 Influência da Radiação UV sobre o Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos

A radiação solar UV é uma variável importante no envelhecimento de ligantes asfálticos, juntamente com a temperatura e as tensões aplicadas pelos veículos sobre o pavimento. A influência da radiação UV sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos tem sido pouco abordada nos últimos anos, sendo que poucos trabalhos científicos foram publicados sobre este assunto até a década de 80 [43,44].

A carência de informações sobre o mecanismo UV de envelhecimento de ligantes asfálticos e, ainda, se as simulações de envelhecimento usualmente utilizadas prevêm esta variável, nos levaram a desenvolver uma nova metodologia para simulação de envelhecimento UV de ligantes asfálticos. Para tanto, uma câmara de radiação UV, usualmente utilizada em ensaios de resistência de tintas, foi adaptada para receber as amostras de ligante asfáltico. As amostras foram dispostas dentro da câmara em placas contendo um filme de 2 mm de espessura de ligante asfáltico.

Como, obrigatoriamente, a temperatura dentro da câmara de simulação UV é de 60°C, as amostras em placas também foram expostas em estufa a esta temperatura, para fins de comparação. A seqüência de envelhecimento realizada, observada no Esquema 4, foi inicialmente ensaio RTFOT, seguido de exposição durante 1, 2, 3, 4 e 5 semanas à temperatura de 60°C (chamado “efeito calor”) ou à 60°C + radiação UV (chamado “efeito UV”) e após envelhecidos por PAV.

A idéia de intercalar a exposição UV entre RTFOT e PAV, se deve a suposição de que este pode ter um efeito iniciador nas reações que se seguem durante o PAV, o qual é mais agressivo devido a suas condições de alta pressão e temperatura. Depois de envelhecidos, avaliaram-se as propriedades dos ligantes em cada etapa de envelhecimento, por diferentes ensaios químicos, estruturais e mecânicos, seguindo a mesma metodologia adotada na simulação clássica (seção 5.1.1). No momento da análise as amostras em placas foram rapidamente aquecidas, a fim de tornarem-se fluidas, e em seguida homogeneizadas, para que se tenha uma análise significativa da amostra como um todo, i.e., topo e fundo.



Esquema 4: Seqüência de ensaios da simulação de envelhecimento UV.

O “efeito UV” também foi avaliado na superfície dos ligantes asfálticos. Para isto foram confeccionados filmes finos de ligante, i.e., de $\approx 700 \mu\text{m}$ de espessura, os quais foram expostos durante 5, 24, 48, 72, 96, 192 e 339 h somente a 60°C ou a 60°C + UV, sem ensaio RTFOT e PAV, e após avaliados segundo sua composição química (FTIR e IATROSCAN) e seu arranjo estrutural (GPC ultra rápido). A caracterização foi realizada diretamente sobre o filme envelhecido, dispensando amostragem. O interesse desta etapa foi verificar o que se passa na camada mais superficial do ligante asfáltico após sua exposição à radiação UV.

5.1.2.1 Evolução Química

Assim como na seção 5.1.1.1 (página 69), a evolução da composição química dos ligantes ao longo do processo de envelhecimento UV foi realizada através de FTIR e de IATROSCAN.

A Figura 20 apresenta os índices de oxidação (I_{oxi}), aromáticos (I_{aro}), sulfóxido (I_s) e de condensação (I_{cond}) do ligante FRA e BRA, em função do tempo de exposição ao efeito UV. Os índices estruturais foram obtidos a partir dos espectros FTIR dos dois ligantes após cada etapa de envelhecimento. Estão marcados também nos gráficos da Figura 20 os resultados após RTFOT e após RTFOT + PAV (R+P), já apresentados no item 5.1.1.1, para facilitar a comparação dos resultados com relação a ordem de grandeza e a significância.

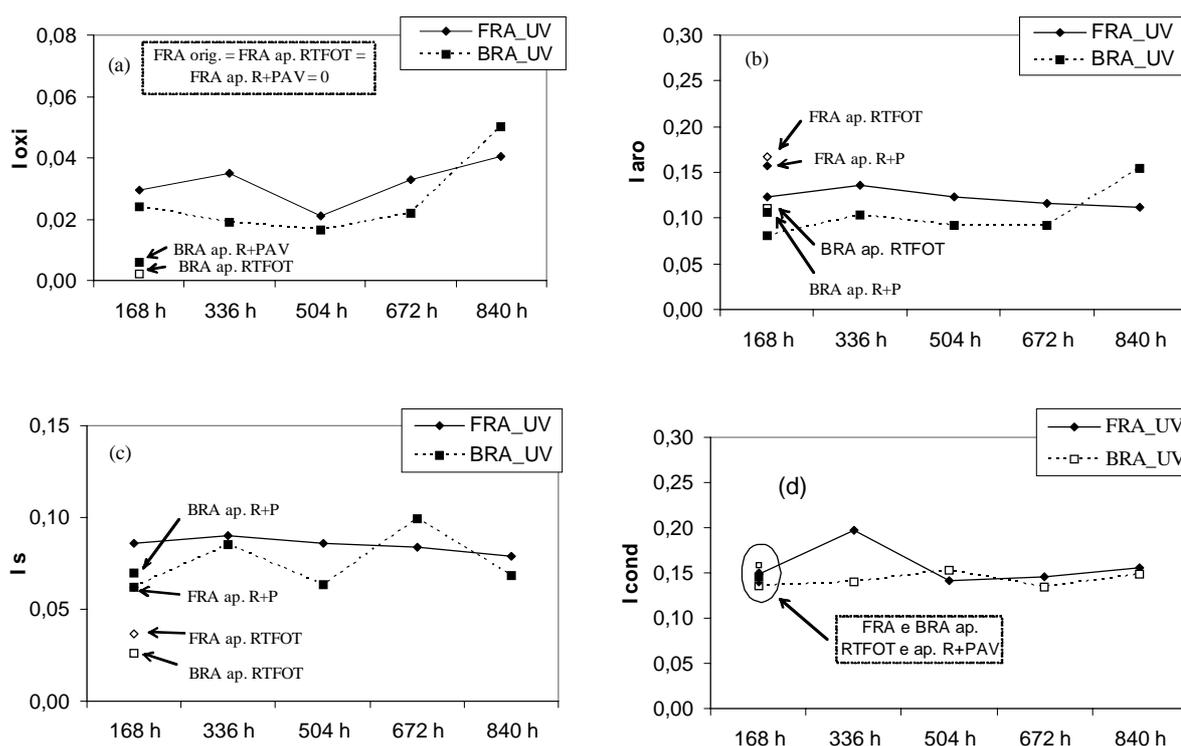


Figura 20: Índices de oxidação (a), aromáticos (b), sulfóxidos (c) e condensados (d) para os ligantes asfálticos FRA e BRA em função do tempo de exposição UV.

Observa-se que os índices estruturais avaliados sofreram alterações após exposição dos ligantes a radiação UV. O ligante FRA após uma semana (168 h) sob efeito UV teve sua composição química alterada, mantendo-se estável até o fim da quinta

semana. Este comportamento foi evidenciado pela variação dos índices I_{oxi} , I_{aro} e I_{S} após 168 h sob efeito UV se comparados com aqueles após RTFOT + PAV. O número de moléculas condensadas, expresso pelo índice I_{cond} , não se alterou com o efeito UV, mantendo-se o mesmo desde sua origem. Acredita-se que a presença do elemento vanádio no ligante FRA seja responsável pelo envelhecimento adicional deste sob radiação UV, uma vez que este elemento é um fotocatalisador.

Já o ligante BRA apresentou diferente evolução dos índices estruturais estudados. Apenas o I_{oxi} sofreu variação após uma semana (168 h) sob efeito UV, mantendo-se constante até a quarta semana (672 h) quando apresentou novo acréscimo. Os índices I_{aro} , I_{S} e I_{cond} não se alteraram com o efeito UV e apresentaram valores iguais àqueles após RTFOT + PAV. A ausência de um elemento fotocatalisador no ligante BRA pode ter provocado este comportamento.

O efeito isolado da temperatura, aonde as amostras foram expostas, somente a 60°C , sem exposição UV, entre o ensaio RTFOT e PAV, também foi avaliado e está apresentado na Figura 21. Observa-se que em 1 semana de efeito T, ambos ligantes tiveram formação de produtos de oxidação, comprovados pelo acréscimo no seu I_{oxi} e I_{S} . O I_{aro} e I_{cond} mantiveram aproximadamente os mesmos valores que após R+P. Ao se comparar estes índices com aqueles do efeito UV, se observou que a oxidação no ligante BRA parece ser levemente mais intensa após efeito T. A Figura 22 apresenta os índices de oxidação e de sulfóxidos do ligante FRA e BRA em função do efeito UV e do efeito calor. Considerando-se o desvio relativo, a evolução destes índices para o ligante FRA é aproximadamente a mesma, ou seja, não se observa diferença significativa entre “efeito calor” e “efeito UV”. Acredita-se que sob efeito isolado da temperatura o ligante BRA forme mais espécies oxidadas que com o efeito associado da temperatura + radiação UV.

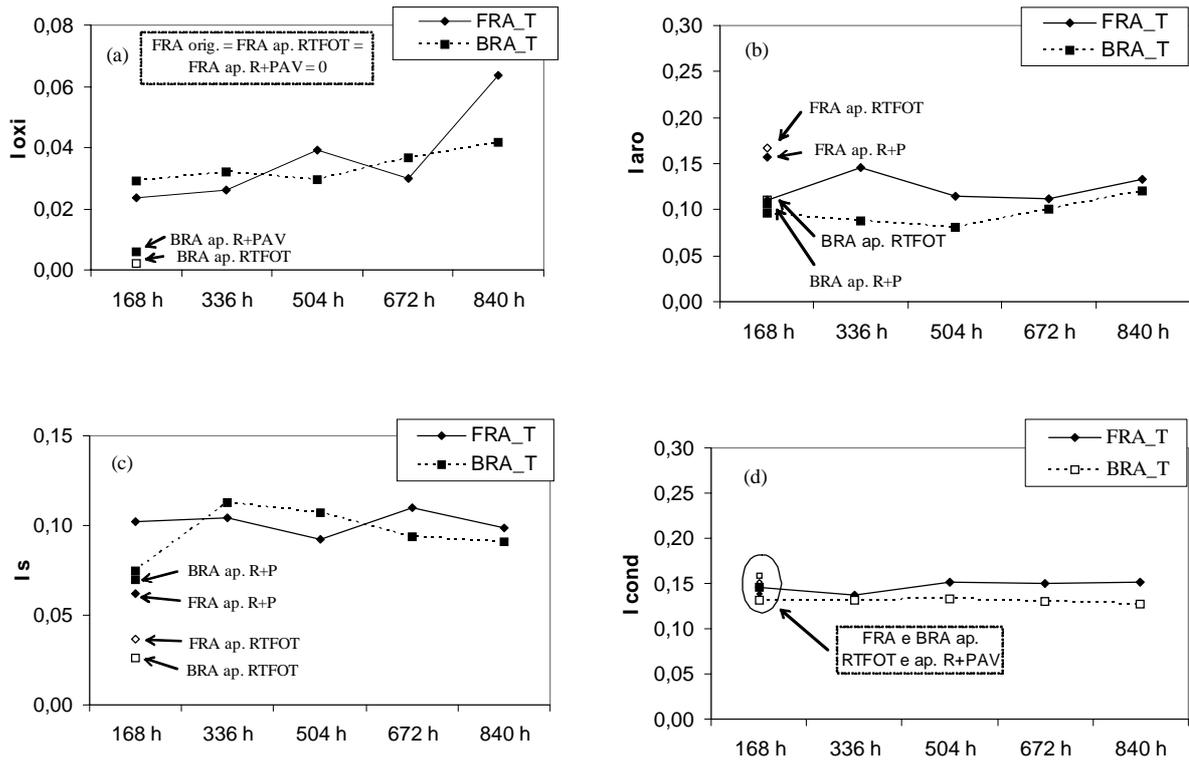


Figura 21: Índices de oxidação (a), aromáticos (b), sulfóxidos (c) e condensados (d) para os ligantes asfálticos FRA e BRA em função do tempo de exposição a 60°C.

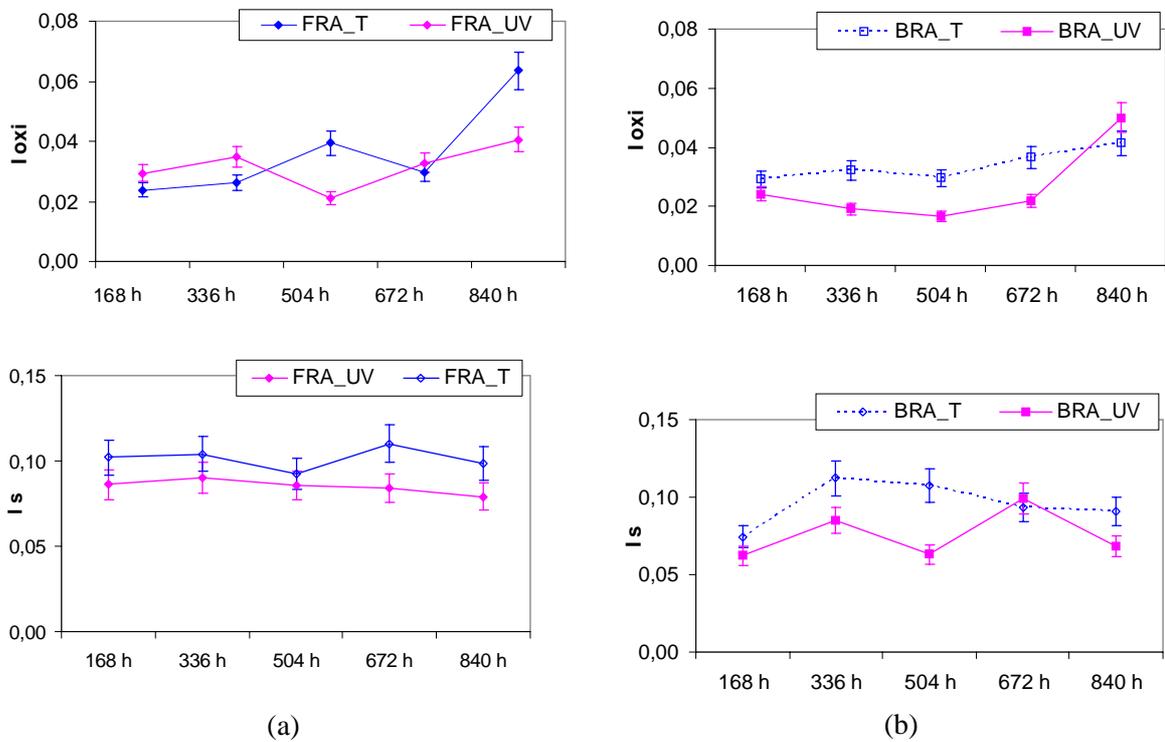


Figura 22: Índices de oxidação e de sulfóxidos do ligante FRA (a) e BRA (b) em função do tempo de exposição UV e a temperatura.

A evolução das frações SARA do ligante asfáltico ao longo das etapas de envelhecimento UV e também sob efeito do calor, estão apresentadas na Figura 23. Observa-se que a evolução é a mesma para os dois ligantes, ou seja, consumo de compostos aromáticos e formação de resinas e asfaltenos, mantendo-se constante a fração de moléculas saturadas. Os valores observados sob efeito UV e sob efeito calor parecem próximos ou estão dentro da margem de erro considerada. A grande variação dos resultados é uma desvantagem desta técnica, pois dificilmente conseguimos obter conclusões definitivas. A evolução do Ic, calculado a partir das frações SARA, parece fornecer informações mais precisas sobre a instabilidade do meio coloidal com o envelhecimento.

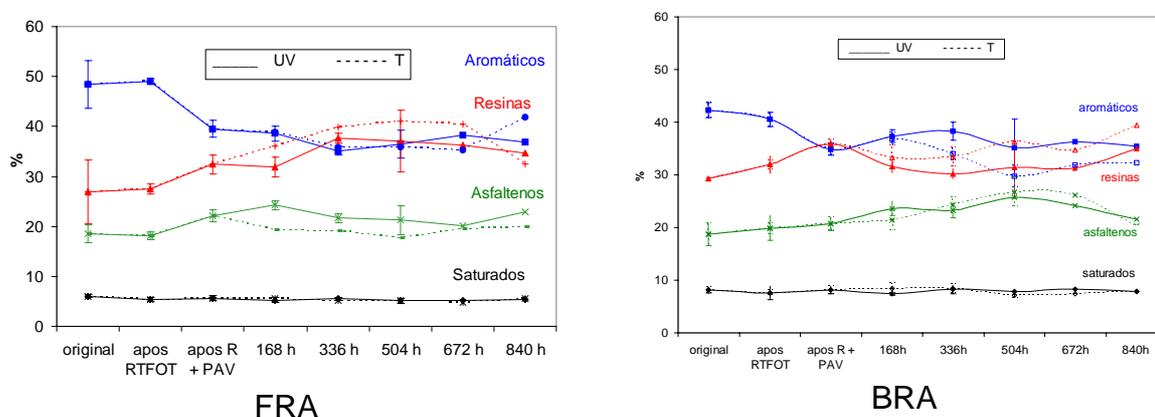


Figura 23: Evolução das frações SARA dos ligantes asfálticos FRA e BRA ao longo de suas etapas de envelhecimento sob radiação UV e ao calor.

A Figura 24 apresenta a evolução de Ic dos ligantes asfálticos em cada etapa de envelhecimento. Observaram-se evoluções diferentes, ou seja, o ligante FRA apresenta uma evolução contínua após RTFOT + PAV, diferenciada para “efeito calor” e “efeito UV” e o ligante BRA apresenta um aumento de Ic em 3 e 4 semanas de exposição, seja esta ao “calor” ou à “UV”. Tal fato pode estar relacionado a instabilização do sistema coloidal asfáltico pela forte presença de aglomerados de asfaltenos neste meio, os quais verificaremos via GPC em seguida.

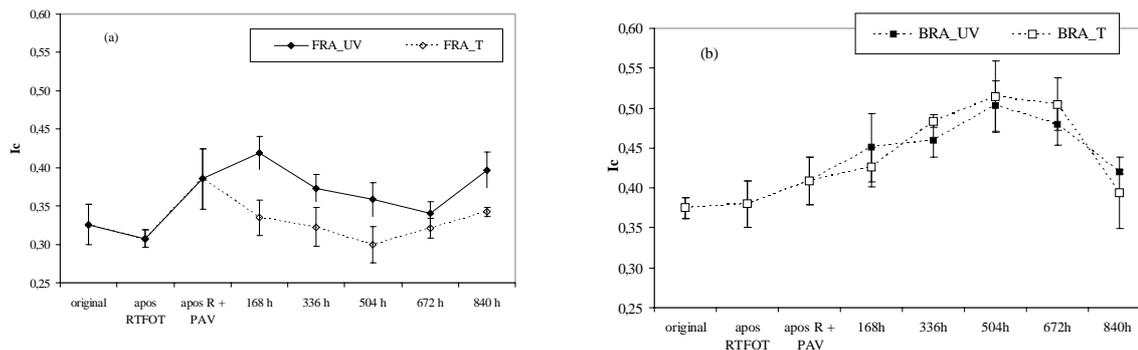
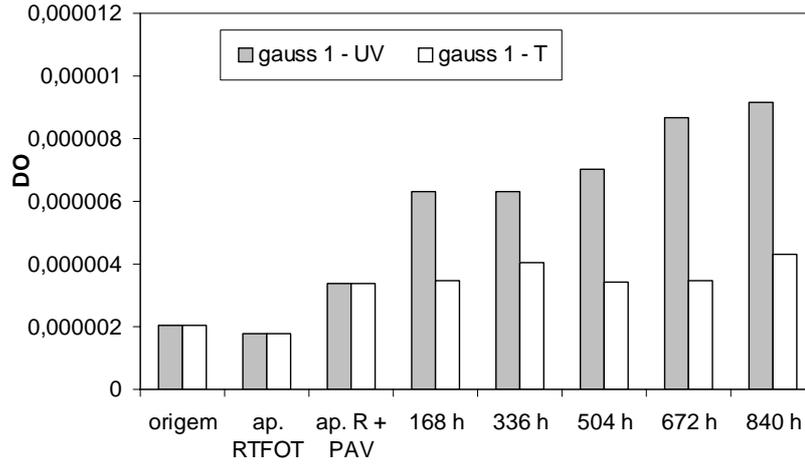


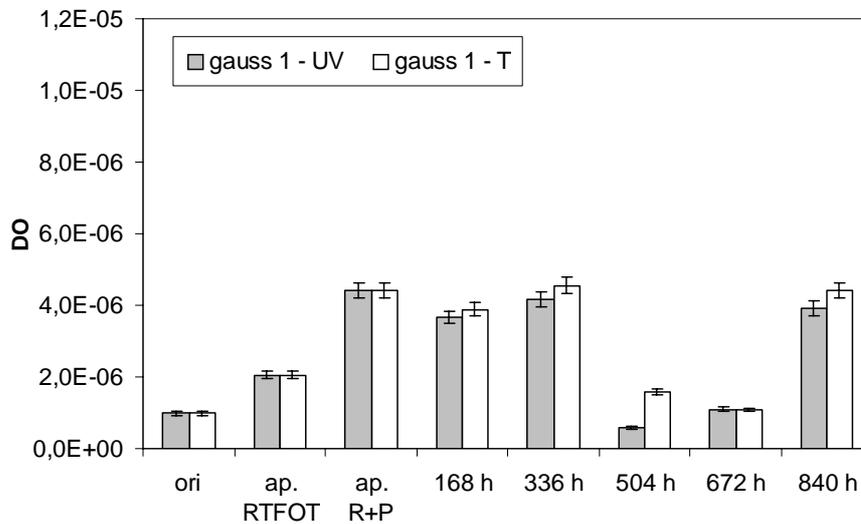
Figura 24: Evolução do I_c para os ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b).

5.1.2.2 Associação das Moléculas de Asfaltenos – Estruturação

Assim como na sessão 5.1.1.2, os resultados de GPC ultra rápido foram expressos pela área relativa das gaussianas utilizadas na deconvolução dos cromatogramas. A Figura 25 apresenta a evolução da gaussiana 1, referente ao pico de interação, para ambos ligantes, em função do tempo de exposição UV e a temperatura. Observa-se que realmente a evolução do pico de interação é diferente conforme o tipo de ligante asfáltico e conforme o tratamento aplicado à amostra. Para o ligante FRA não há formação de aglomerados após exposição a 60°C, i.e., não há envelhecimento provocado pela temperatura. Porém após exposição à radiação UV observa-se uma importante produção de aglomerados de asfaltenos já em 1 semana de exposição e ainda mais importante em 4 semanas de exposição UV, sendo esta uma evolução contínua. Para o ligante BRA os efeitos da radiação UV e calor se equivalem, ocorrendo os mesmos níveis de formação de aglomerados para os dois efeitos.



(a) FRA

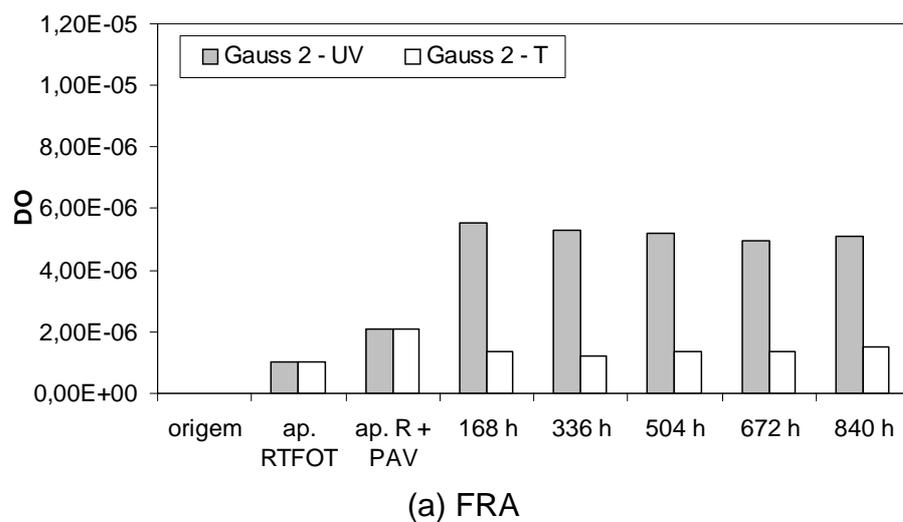


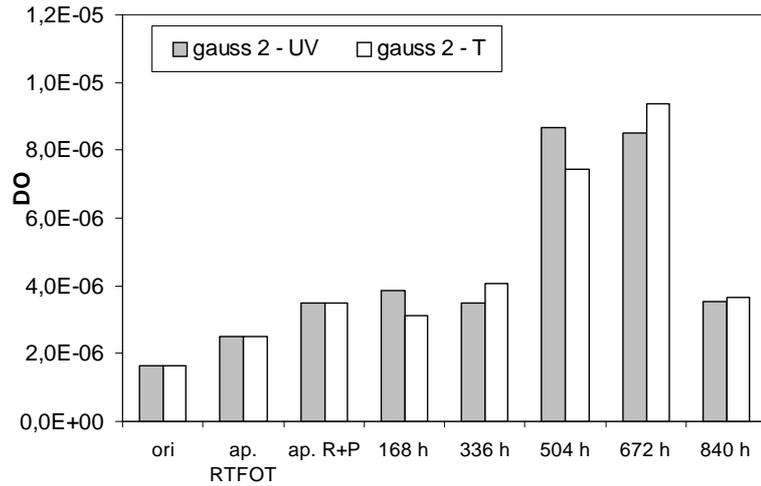
(b) BRA

Figura 25: Área relativa da gaussiana 1 dos ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) em função do tempo de exposição UV e a temperatura.

A Figura 26 apresenta a área relativa da gaussiana 2, representativa das micelas de asfaltenos de alta massa molar. Observa-se mais uma vez que apenas o ligante FRA apresenta mecanismos diferenciados para estes efeitos. Este comportamento confirma o efeito fotocatalisador do V, abundante no ligante FRA. Pode-se notar que o ligante BRA não é sensível a radiação UV e apresenta uma diminuição da gaussiana 1 e um aumento na gaussiana 2 no período de 3 e 4 semanas de exposição. A diminuição do pico de interação, i.e., do teor de aglomerados em 3 e 4 semanas de envelhecimento, está relacionada com um rearranjo molecular do meio, ou seja, grandes aglomerados de micelas se rearranjarão fisicamente em aglomerados menores (gaussiana 2), como pode ser visualizado na Figura 26b. A

causa deste fenômeno pode ser a ausência de um agente agregador V disponível, atingindo a saturação de seus substratos para as reações de envelhecimento. Com o rearranjo molecular, ocorre um desequilíbrio do sistema coloidal asfáltico, que se pôde observar pela variação do índice de instabilidade coloidal, I_c , na análise química deste ligante. Pode-se também observar na Figura 25b que o ligante BRA possui uma leve tendência à maior formação de aglomerados sob “calor” que sob “UV”, expressa pelas áreas dos picos levemente superiores em todos os períodos de exposição. Este comportamento também foi observado via espectroscopia FTIR, através dos índices estruturais I_{oxi} e I_S .



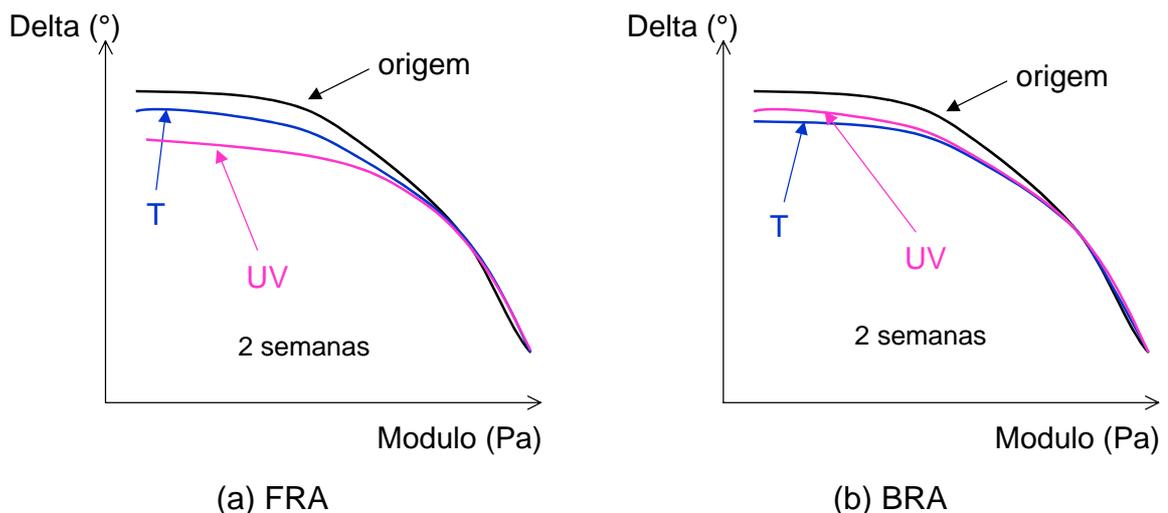


(b) BRA

Figura 26: Área relativa da gaussiana 2 dos ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) em função do tempo de exposição UV e a temperatura.

5.1.2.3 Comportamento Reológico

A análise mecânica dos ligantes, após 2 e 5 semanas de simulação UV, foi realizada com o auxílio de um reômetro. Os resultados reológicos serão expressos aqui de maneira esquemática, conforme podem ser observadas as Curvas de Black na Figura 27.



(a) FRA

(b) BRA

Figura 27: Esquema representativo das Curvas de Black para os ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) após duas semanas de tratamento UV (60°C + UV) e de tratamento T (60°C).

Sabe-se que a região de alto módulo e baixo delta em uma curva de Black, isto é, à direita dos reogramas da Figura 27, é a região que mostra o comportamento reológico do material à baixas temperaturas, aonde estes têm comportamento de sólidos completamente elásticos. Comparando as curvas dos ligantes após envelhecimento UV (60°C + UV) e T (60°C), nesta região não se observa diferença significativa, pois estes estão em estado vítreo, com uma resposta completamente elástica. É de interesse a região esquerda do reograma, aonde se sabe que quanto mais envelhecido o ligante, mais aglomerados de asfaltenos este possui, sendo um material mais duro e com ângulo delta (δ) mais baixo. Neste caso, encontraram-se diferenças interessantes entre os dois ligantes estudados. Para o ligante FRA (Figura 27a) após 2 semanas de exposição em estufa à 60°C, observa-se um endurecimento/envelhecimento em relação ao ligante de origem. Após o mesmo período exposto também à radiação UV, observou-se um envelhecimento ainda maior, o que mostra o “efeito UV” sobre o envelhecimento do ligante FRA. Para o ligante BRA o comportamento é diferente (Figura 27b), este após 2 semanas à 60°C é mais duro/envelhecido que após 2 semanas à 60°C + UV, sugerindo que o ligante BRA seria mais envelhecido pelo calor que pela radiação UV, como observado via FTIR e GPC ultra-rápido.

Uma explicação possível para a maior oxidação do ligante BRA após o efeito T seria quanto a permeabilidade de oxigênio na amostra. Foi constatada visualmente uma película na superfície dos ligantes asfálticos, tanto FRA quanto BRA. Esta película pode impedir o contato da porção subjacente da amostra com O₂, protegendo-a da oxidação. Daí a variação da composição química ser mais significativa na primeira semana, pois com a formação da película impermeável, ocorre um retardo na taxa de envelhecimento ou até uma provável estabilização do meio. Sob incidência constante de radiação UV sobre a amostra, esta película altamente oxidada e rígida pode fissurar, romper, permitindo então a passagem de radiação UV e de O₂ para camadas mais internas da amostra, envelhecendo-as. A fissuração desta película depende da composição química da mesma. No caso do ligante BRA acredita-se que esta película seja mais frágil, pois possui menos aglomerados de asfaltenos formados. A foto apresentada na Figura 28 mostra um corpo de prova do ligante BRA antes (a) e depois (b) exposição UV. Observa-se que o ligante asfáltico, além de tornar-se fosco, realmente apresenta fissuras na superfície. Esta hipótese explica

a oxidação do BRA, traduzida por um aumento do I_{oxi} , após a quinta semana de efeito UV, quando a película ter-se-ia rompido e permitido a oxidação no interior da amostra e conseqüente aumento da oxidação global. Um estudo complementar sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos somente na forma de filmes finos foi realizado no fim desta seção (página 90).



Figura 28: Fotografia do corpo de prova do ligante asfáltico BRA antes (a) e depois (b) efeito exposição aos raios UV.

5.1.2.4 Efeito da Radiação UV sobre *Filmes Finos* de Ligantes Puros

O fato de o ligante BRA apresentar uma tendência maior ao envelhecimento pelo “calor” que pela radiação “UV”, nos levou a investigar as reações ocorridas na superfície do material. Para isto, foram confeccionados filmes finos (espessura estimada em 700 μm) de ligante asfáltico sobre pastilha de CsI, ou de NaCl e estas foram expostas ao “efeito UV” e também somente ao “efeito calor”. Após o período desejado, esta foi analisada através de FTIR e em seguida o filme foi extraído, pela dissolução com CHCl_3 , afim de ser analisado através de cromatografia IATROSCAN e assim determinar suas frações SARA. Devido a pequena quantidade de amostra, não foi possível realizar análise de GPC ultra-rápido.

A Figura 29 ilustra a evolução química do ligante BRA ao longo da exposição aos raios UV. Observa-se que a evolução se traduz por um aumento das bandas de absorção das duas funções oxidadas, carbonila (em 1700 cm^{-1}) e sulfóxido (em 1030 cm^{-1}), acompanhada pela aparição de uma banda alargada entre 1100 e 1300 cm^{-1} que tende a mascarar a banda de absorção da função sulfóxido. Acredita-se que esta banda represente a ligação C-O de ésteres formados durante a oxidação do ligante asfáltico.

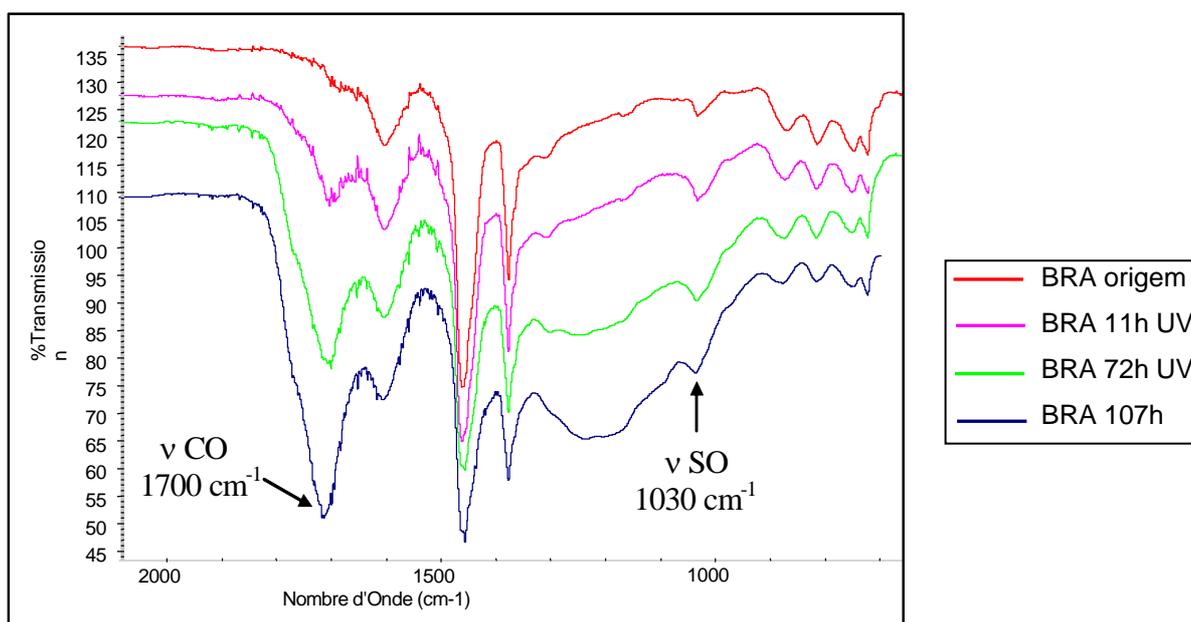


Figura 29: Espectro FTIR do ligante BRA em diferentes tempos de exposição UV.

A Figura 30 mostra a variação dos índices I_{oxi} , I_{aro} , I_{S} e I_{cond} dos ligantes FRA (a) e BRA (b) em função do tempo de exposição ao efeito UV e ao efeito calor a 60°C . Após o efeito UV as superfícies foram altamente oxidadas, com forte formação de carbonilas e sulfóxidos, assim como condensação de compostos aromáticos. Após efeito calor a superfície sofreu leve oxidação e sutil condensação de compostos aromáticos. Esta evolução é a mesma para os dois ligantes, salvo que o ligante FRA apresentou menor consumo de compostos aromáticos e maior formação de grupamentos sulfóxidos. A formação de grupamentos carbonila cessa a partir de um determinado período de exposição UV, atingindo um patamar em cerca de 50 h de exposição. Observa-se que a intensidade da banda em 1600 cm^{-1} , referente aos compostos aromáticos, diminui em função do tempo de envelhecimento,

provavelmente pela formação de resinas e asfaltenos a partir destes. Da mesma maneira, esta reação é mais intensa e rápida para o ligante exposto a radiação UV e observa-se um patamar no teor de aromáticos, a partir de 50 h de exposição. Outra banda monitorada é aquela em 1032 cm^{-1} , referente ao grupamento sulfóxido, a intensidade deste pico parece aumentar nos primeiros dias de envelhecimento sob UV e depois diminuir, observando-se uma evolução bastante diferente daquela apresentada apenas sob calor, a qual é contínua. Segundo alguns autores, o grupamento sulfóxido seria um intermediário de reação. Por fim, as bandas de condensação, de $870 - 720\text{ cm}^{-1}$, diminuem suas intensidades com o tempo, sendo mais uma vez observado um valor mínimo em torno de 50 h de exposição à radiação UV.

Sendo assim, pode-se dizer que as reações de oxidação sob radiação UV e sob efeito calor possuem mecanismos distintos. Sob incidência de raios UV as reações ocorrem em tempos mais curtos e mais intensamente, com formação de compostos intermediários, como C=O e S=O, os quais participam em seguida de ligações e/ou interações intermoleculares. Na espessura avaliada, a concentração máxima de compostos intermediários é em 50 h de exposição UV. Neste ponto observam-se os I_{oxi} e I_{s} máximos e os I_{aro} e I_{cond} mínimos, o que mostra uma alta oxidação dos dois ligantes sob radiação UV. As reações sob efeito calor ocorrem lentamente e ao fim do período de exposição apresentam menos compostos oxidados, com relação ao envelhecimento UV.

Após determinarmos as frações SARA dos filmes expostos a radiação UV, calculou-se o I_c em função do tempo de exposição, conforme Figura 31. Observa-se em aproximadamente 50 h de exposição UV um máximo no valor de I_c , confirmando os resultados de FTIR e mostrando a alta instabilidade do sistema neste período.

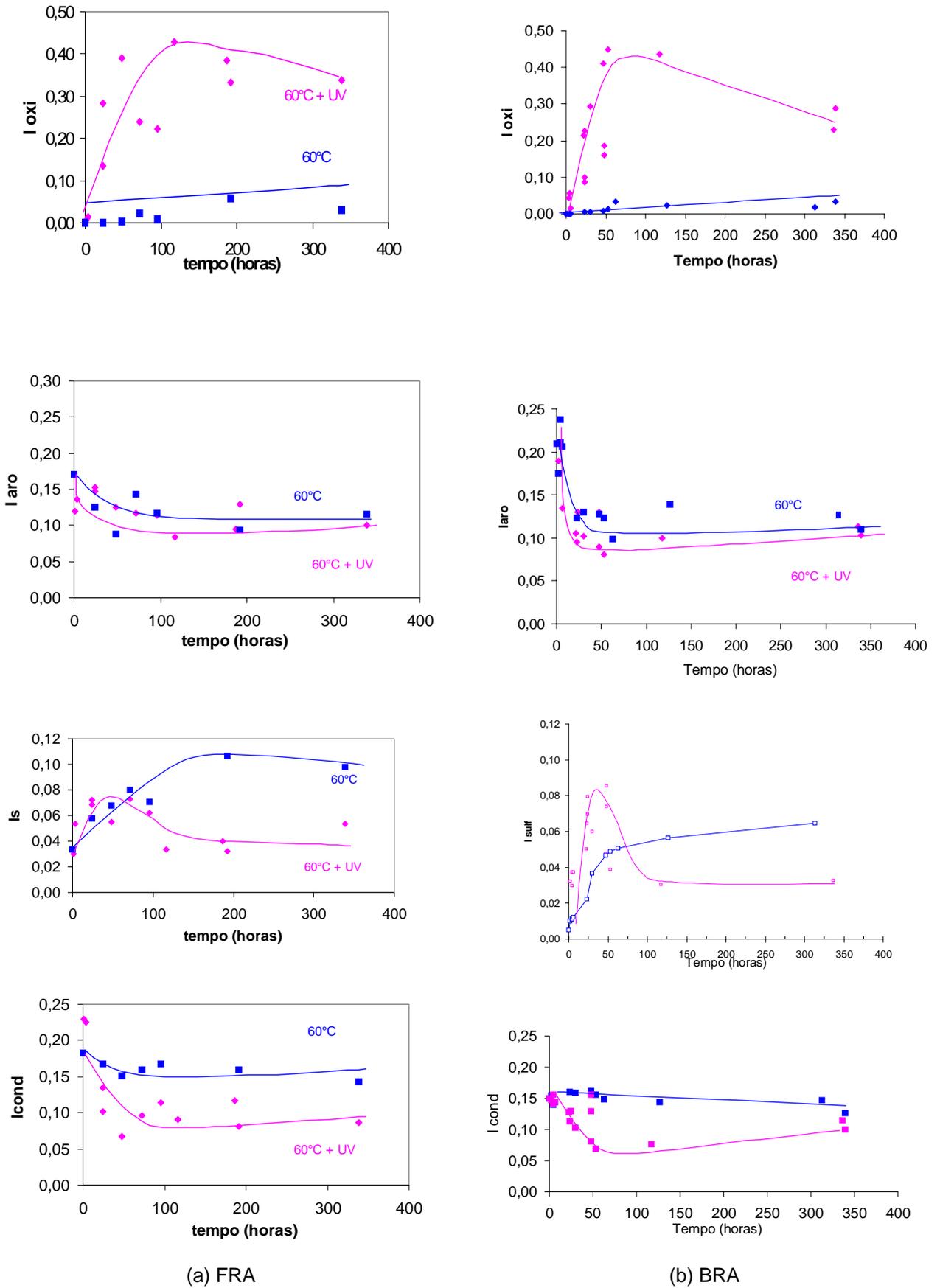
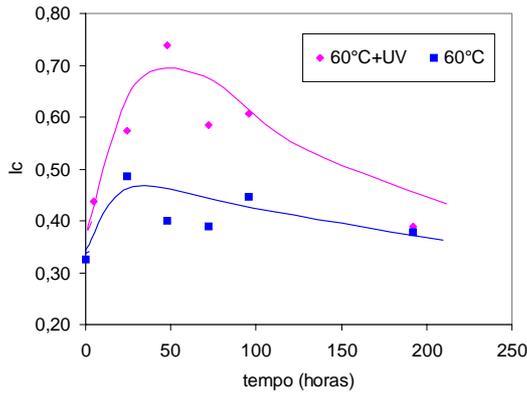
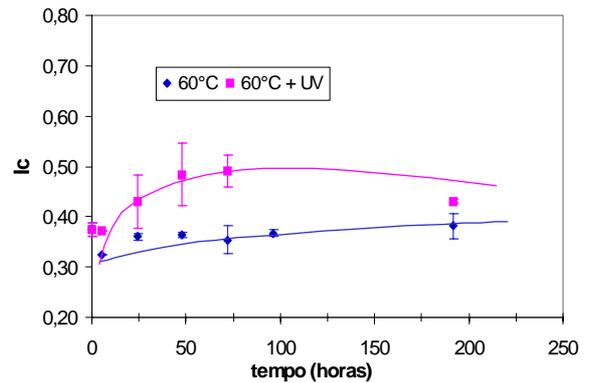


Figura 30: Evolução dos índices estruturais para os ligantes FRA (a) e BRA (b) envelhecidos em filme fino sobre pastilha.



(b) FRA



(b) BRA

Figura 31: Evolução de I_c dos ligantes FRA (a) e BRA (b) envelhecidos em filme fino sobre pastilha.

Com a confirmação de que ocorre uma forte e rápida oxidação nas camadas superficiais dos ligantes asfálticos expostos a radiação UV e com a constatação visual (ver foto da Figura 28, pg 90) de uma película formada na superfície das placas contendo o ligante asfáltico após exposição UV, levantou-se uma hipótese com relação ao fato do ligante BRA apresentar menor oxidação global quando exposto a radiação UV em placas de 2 mm de espessura. Se com a incidência de raios UV é formada uma fina camada bastante oxidada e reticulada, na superfície do ligante asfáltico, a qual é impermeável ao O_2 do ar, esta camada impedirá que o O_2 penetre no interior da amostra, funcionando assim como uma proteção e fazendo com que uma análise global desta amostra seja menos envelhecida que aquela amostra exposta somente à temperatura e cuja penetração de O_2 é facilitada.

Investigou-se também o efeito de temperaturas superiores a $60^\circ C$ sobre a oxidação do ligante asfáltico, a fim de verificar se ocorre mudança na evolução das espécies oxidadas. Para tanto algumas amostras de ligante puro foram expostas a $140^\circ C$ durante diferentes períodos. Os resultados de FTIR estão plotados no gráfico da Figura 32. O envelhecimento a $140^\circ C$ provoca uma oxidação comparável a do efeito UV durante as 15 primeiras horas de exposição. Um platô de oxidação é observado após 55 horas de foto-envelhecimento, enquanto que os resultados obtidos para o termo-envelhecimento a $140^\circ C$ não permitem determinar um platô máximo de oxidação. Estes resultados mostram que o envelhecimento UV de um asfalto puro é

mais intenso que de um ligante envelhecido em uma câmara escura a 60°C, e ainda que este efeito não pode ser simulado apenas por uma simples elevação de temperatura.

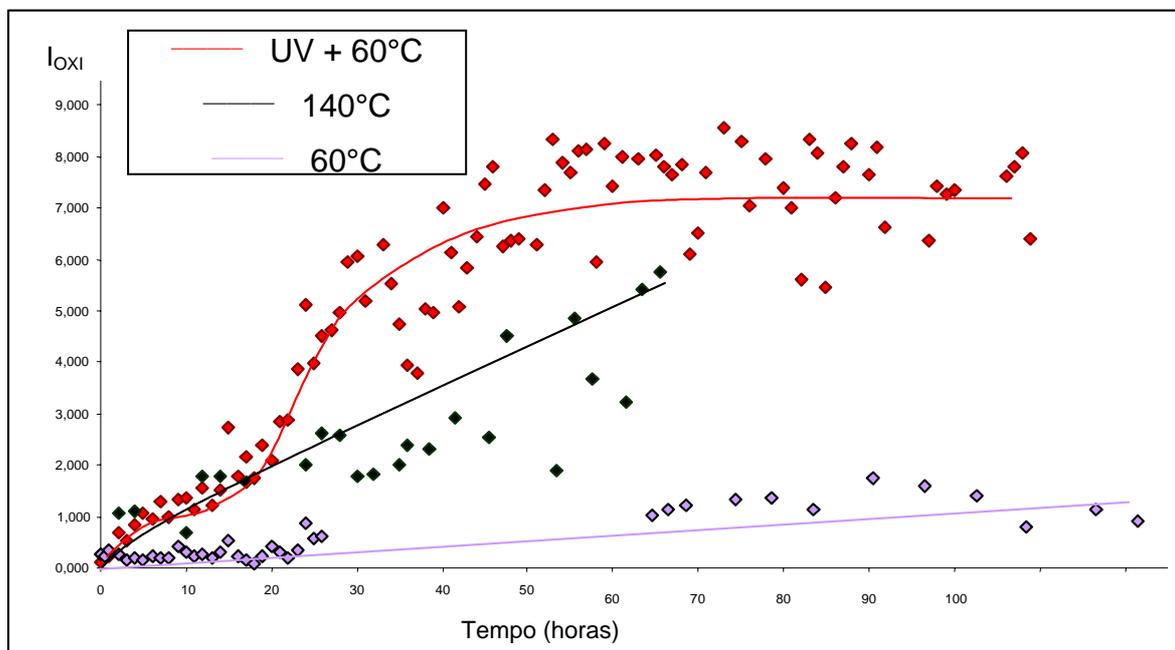


Figura 32: Evolução da área dos grupamentos carbonila do ligante BRA puro envelhecido pelo efeito UV, efeito calor e 140°C.

5.1.2.5 Considerações Finais

Ao fim desta parte, pode-se afirmar que assim como na simulação clássica de envelhecimento, observou-se que ambos ligantes asfálticos em estudo apresentaram no ensaio proposto mecanismos de envelhecimento bastante distintos.

No ligante FRA, rico em vanádio, após exposição ao efeito UV, houve a formação de uma película na superfície da amostra bastante oxidada e rica em aglomerados de asfaltenos. Esta película atuou como uma barreira prevenindo o envelhecimento da camada subjacente. Esta camada formou-se quase que integralmente na primeira semana, variando muito pouco até a quinta semana de efeito UV. Relacionou-se a estabilidade da superfície oxidada a sua estrutura, rica em aglomerados de asfaltenos, formados com auxílio dos agentes fotocatalisadores presentes neste

ligante. Após o efeito T, o mesmo ligante não sofreu envelhecimento, provavelmente pelo efeito combinado da escassez de substratos e da ausência de luz.

No ligante BRA, após exposição ao efeito UV, também houve a formação de uma película na superfície da amostra bastante oxidada, porém pobre em aglomerados de asfaltenos. Supõe-se que esta película era mais frágil que aquela do ligante FRA, pois na terceira e quarta semana após o efeito UV ocorreu um rearranjo molecular do meio, ou seja, grandes aglomerados de micelas que se rearranjarão fisicamente em aglomerados menores, ocorrendo uma alta instabilidade do sistema. As possíveis causas para este fenômeno foram atribuídas a ausência de um agente agregador (V) capaz de 'organizar' esta camada, deixando-a mais frágil. Foi observada visualmente a presença de fissuras na superfície exposta deste ligante, o que pode ser relacionado ao aumento da oxidação global (I_{oxi}) na última semana, devido a então penetração de O_2 no interior da amostra. Com o efeito T o comportamento foi muito semelhante, salvo que a penetrabilidade de O_2 na amostra foi maior e o envelhecimento global observado levemente superior.

Observou-se também que o envelhecimento devido a radiação UV não pode ser simulado por um simples acréscimo da temperatura de envelhecimento, pois a evolução da composição química segundo um mecanismo UV é distinta de um processo termo-catalisado.

Os ensaios realizados até este ponto da pesquisa foram no sentido de caracterizar os ligantes asfálticos puros. As simulações de envelhecimento e as caracterizações realizadas com os ligantes puros serviram também de preparação para a terceira parte, que é consagrada somente aos PMB. Antes disso realizou-se um estudo sobre a relação estrutura e propriedade dos polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos, o qual é apresentado a seguir.

5.2 Caracterização e Seleção dos Polímeros

No princípio deste estudo, dispunha-se de 9 amostras comerciais de copolímeros de estireno e butadieno do tipo SBS, tipo este largamente utilizado na modificação de asfalto no Brasil e no exterior. Como testar todas estas amostras era inviável, tanto

por questões de tempo quanto de custos, optou-se por inicialmente caracterizar estes copolímeros para, em seguida, selecioná-los estrategicamente, segundo suas propriedades, para a modificação dos ligantes asfálticos. Para isto estudou-se detalhadamente cada uma das 12 amostras através de DSC, RMN, GPC, DMA e inchamento em óleo maltênico, conforme veremos a seguir.

5.2.1 Microestrutura versus Tg

O bloco central elastomérico dos polímeros do tipo SBS pode apresentar diferentes microestruturas, conforme a incorporação do monômero de polibutadieno (PB). O bloco central do SBS pode estar na configuração 1,4 *cis*, 1,4 *trans* ou 1,2. O teor de estireno e a microestrutura do bloco central dos copolímeros de estireno foram determinados por RMN de H¹ e C¹³. Observou-se que conforme a estrutura do bloco central destes elastômeros termoplásticos, ocorre variação na Tg deste bloco, a qual foi determinada por DSC. A Tabela 16 apresenta a relação entre a microestrutura e a Tg dos polímeros.

Tabela 16: Microestrutura e Tg dos copolímeros de estireno.

Polímero	Bloco PS		Bloco central				
	% Estireno	Tg_DMA (°C)	%But 1,4 <i>cis</i>	%But 1,4 <i>trans</i>	%But 1,2	Tg_DSC (°C)	Tg_DMA (°C)
SBS-1	31,4	104,4	37,1	50,9	12,0	-93,4	-84,5
SBS-2	29,6	99,5	38,6	50,3	11,1	-93,9	-83,4
SBS-3*	31,7	105,1	41,5	48,8	9,7	-96,1	-86,2
SBS-4	31,5	101,1	37,0	51,0	12,0	-94,1	-83,4
SBS-5	42,8	108,5	41,2	46,8	12,0	-92,8	-82,7
SBS-6*	52,2	95,5	39,5	48,6	11,9	-86,5	-76,64
SBS-7	33,3	104,7	40,0	49,0	11,0	-92,2	-83,2
SBS-8	33,3	106,3	38,2	46,7	15,1	-88,6	-82,2
SBS-9*	30,0	101,6	37,0	49,0	14,0	-92,8	-84,5

* polímeros com estrutura radial

Para determinar a Tg do bloco de poliestireno foi realizada Análise Dinâmico Mecânica (DMA) dos polímeros, uma vez que através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) não foi possível a determinação desta transição. Obteve-se então a Tg do bloco de PS por DMA e a Tg do bloco central por DSC e por DMA. Na análise de DSC a Tg é observada como um desvio de linha de base (ΔC_p), enquanto que na análise por DMA esta é indicada por um pico na tan delta (ou queda do módulo de

cisalhamento viscoso G^{''}). Por serem métodos distintos, ocorreu variação nos valores de T_g do bloco central de um método para outro, porém observou-se uma ótima correlação entre os valores de cada método, permitindo que se faça uma análise comparativa quanto a T_g do bloco central dos polímeros. A Figura 33 apresenta uma correlação entre os dois métodos utilizados na determinação da T_g do bloco central de polibutadieno dos copolímeros. Foi adotado 10% de variação para os resultados de DSC e 2°C para as determinações via DMA.

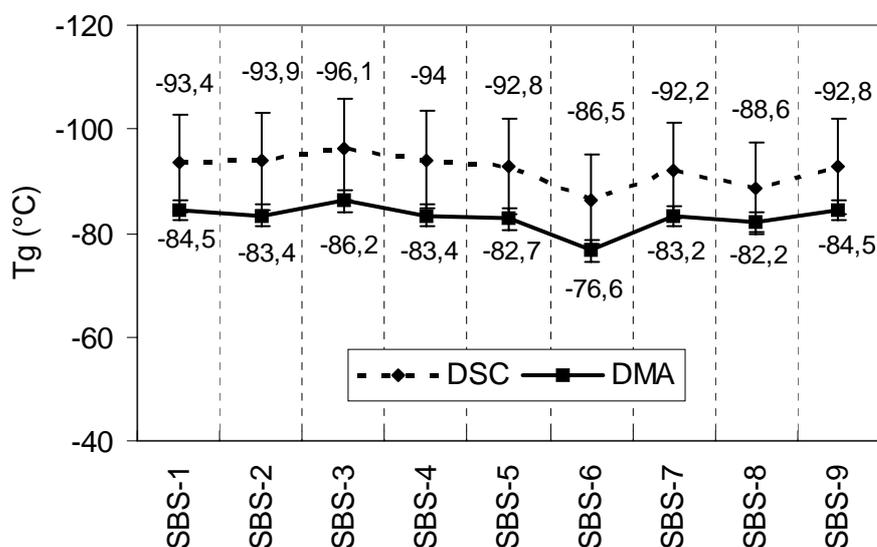


Figura 33: Correlação entre DSC e DMA na determinação da T_g do bloco central elastomérico.

Para os copolímeros SBS, com a composição média do bloco central de aproximadamente 40% de PB 1,4 *cis*, 50% de PB 1,4 *trans* e 12% de PB 1,2 (SBS-1, SBS-2, SBS-4, SBS-5, SBS-7 e SBS-9) a T_g do bloco elastomérico oscilou em torno de um mesmo valor: $-93,2 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (DSC) e $-83,6 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ (DMA). A amostra SBS-6, apesar de possuir a mesma composição média, apresentou valores de T_g inferiores aos demais polímeros devido ao fato deste polímero ser estendido em óleo naftênico. A presença do óleo entre as cadeias poliméricas atua como plastificante, reduzindo a T_g de ambos blocos, portanto, a T_g dos blocos deste polímero não pode ser relacionada diretamente apenas com sua microestrutura. O óleo naftênico é utilizado pelo fabricante para auxiliar no processo, uma vez que este polímero possui estrutura do tipo radial, alta massa molar, 52,2% de estireno e alta viscosidade.

Para a amostra SBS-3, com 9,7% de PB 1,2, a Tg do bloco central foi determinada em $-96,1^{\circ}\text{C}$ (DSC) e em $-86,2$ (DMA). Um menor teor de PB 1,2 implica em menos ramificações na cadeia, tornando-a mais flexível e deslocando a Tg para valores inferiores. Já para a amostra SBS-8, com 15,1% de PB 1,2, a Tg do bloco central foi determinada em $-88,6^{\circ}\text{C}$ (DSC) e em $-82,2^{\circ}\text{C}$ (DMA). O aumento do número de ramificações na cadeia elastomérica, devido a estrutura 1,2, torna este polímero menos flexível e conseqüentemente apresenta Tg em temperatura mais alta.

Quanto a Tg do bloco de PS, determinada somente por DMA, observou-se para os copolímeros SBS, com $31,0 \pm 2,3\%$ de estireno, o valor de $103,1 \pm 3,7^{\circ}\text{C}$. O SBS-5 com 42,8% de PS apresentou Tg em $108,5^{\circ}\text{C}$ e o polímero SBS-6 com 52,2% de PS apresentou Tg em $95,5^{\circ}\text{C}$. A Tg mais baixa deste último é explicada pela presença de óleo naftênico entre as cadeias deste polímero, o qual atua como plastificante.

5.2.2 Inchamento em Óleos Maltênicos

O teste de inchamento em óleo aromático, cuja composição química simula a da fração maltênica do ligante asfáltico, é uma importante ferramenta na seleção de polímeros para modificar asfalto. Os dados da Tabela 17 mostram os percentuais de inchamento (em massa) durante 5, 10 e 24 h de teste à 40°C . Alguns corpos de prova desmancharam-se em 24 h de teste.

Tabela 17: Resultados do teste de inchamento à 40°C .

Polímero	% (massa) 5 h	% (massa) 10 h	% (massa) 24 h
SBS-1	71,05	94,54	158,56
SBS-2	66,92	104,25	--
SBS-3	101,53	148,38	231,19
SBS-4	86,50	111,02	--
SBS-5	25,48	32,59	55,57
SBS-6	33,47	53,41	--
SBS-7	49,25	67,64	--
SBS-8	84,66	102,18	194,75

SBS-9	64,83	104,68	164,05
-------	-------	--------	--------

Devido a grande variação dos resultados de um corpo de prova para outro de um mesmo copolímero, foram feitos ensaios para avaliar os desvios entre os resultados. Encontrou-se 15% de variação em 5 h de teste, 19% em 10 h e 25% em 24 h. A maior variação de resultados em maiores tempos de inchamento é devido a maior dificuldade em manusear o corpo de prova bastante inchado. Logo, adotou-se que resultados diferentes 25% seriam considerados iguais.

Com relação ao % de inchamento dos SBS observa-se que os mesmos apresentam em média $75 \pm 25\%$ de inchamento em 5 h de teste, com exceção dos copolímeros SBS-5 e SBS-6. O SBS-5 possui 40% de estireno e 60% de butadieno em sua composição química e apresentou 25% de inchamento em 5 h, um menor teor de butadieno, em relação aos outros copolímeros, pode reduzir o inchamento nas condições de teste. O SBS-6, que apresentou 33% de inchamento em 5 h, está estendido em óleo naftênico, logo já possui óleos plastificantes entre suas cadeias, o que faz com que este copolímero inche menos na presença do óleo maltênico do teste. O teste de inchamento também foi realizado em temperaturas mais altas, como 90 e 120°C, porém os corpos de prova desmancharam-se rapidamente (1-2 h) nestas condições. O interesse em temperaturas mais elevadas seria ultrapassar a Tg do poliestireno (100°C), tendo-se o polímero totalmente flexível e simulando seu comportamento à 180°C, temperatura de mistura com o ligante asfáltico.

5.2.3 Análise Estrutural

A massa molar numérica média \bar{M}_n , a massa molar ponderal média \bar{M}_w e a polidispersidade M_w / \bar{M}_n , determinadas por GPC, dos copolímeros estudados estão apresentados na Tabela 18. Se considerarmos que os dois blocos terminais de PS possuem o mesmo tamanho e conhecendo-se o teor de PS, através de RMN, e a massa molar numérica média (\bar{M}_n) do copolímero pode-se ter uma idéia da "arquitetura" da macromolécula. Assim, por exemplo, o SBS-4 com cerca de 30,0% de PS e \bar{M}_n de 113.575 g/mol apresenta uma arquitetura como a apresentada na Figura 34.

Tabela 18: Massas molares e polidispersidade dos copolímeros de estireno.

Polímero	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n
SBS-1	129.200	148.930	1,15
SBS-2	89.700	102.100	1,13
SBS-3*	296.200	404.400	1,36
SBS-4	113.570	123.150	1,08
SBS-5	167.600	181.130	1,08
SBS-6*	238.750	251.500	1,05
SBS-7	148.800	159.560	1,07
SBS-8	161.400	172.700	1,07
SBS-9*	330.915	413.400	1,25

* polímeros com estrutura radial

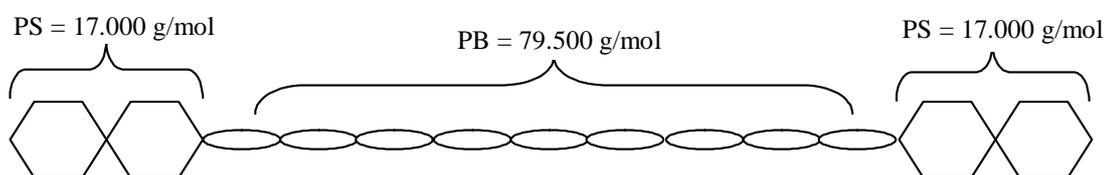


Figura 34: Arquitetura molecular do polímero SBS-4.

Observa-se na Tabela 18 que os copolímeros lineares apresentam \bar{M}_n variando de 90.000 até 170.000 g/mol, enquanto que os copolímeros radiais apresentam \bar{M}_n maiores, de 240.000 a 330.000 g/mol. Observa-se também que o SBS-3 e o SBS-9, com estrutura radial, apresentam maior polidispersidade que os lineares. Tal diferença pode ser atribuída ao fato deste tipo de copolímero possuir quatro "pontas", o que pode tornar sua síntese mais difícil de ser controlada. O produto final pode apresentar uma mistura de copolímeros do tipo tribloco, dibloco e monobloco, contribuindo com o aumento da polidispersidade.

5.2.4 Critérios de seleção

Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é avaliar a influência das propriedades dos polímeros no ligante asfáltico modificado, a seleção dos polímeros modificadores foi feita com base em suas diferentes propriedades, para que se possa estudar seu efeito.

Observa-se que as propriedades dos copolímeros do tipo SBS estudados que apresentam maior variação são o % de estireno, a massa molar e o tipo de estrutura

(linear ou radial). A composição do bloco central do SBS e a Tg referente a este não apresentam variação significativa para este polímero. Portanto selecionou-se amostras de SBS com diferentes teores de estireno, diferentes massas molares e diferentes estruturas (linear e radial).

Então, os copolímeros escolhidos foram três (3) SBS linear, de diferentes massas molares e teor de estireno (30 e 40%), além de um SBS radial. A Tabela 19 apresenta os copolímeros de estireno e butadieno selecionados como modificadores neste estudo e suas respectivas propriedades.

Tabela 19: Copolímeros selecionados e suas respectivas propriedades.

Código	Estrutura	% estireno	\bar{M}_n (g/mol)
SBS-3	radial	30	296.200
SBS-4	linear	30	113.500
SBS-5		30	167.600
SBS-8		40	161.500

5.3 Estudo dos Ligantes Asfálticos Modificados

A terceira, e última, parte deste trabalho foi consagrada aos ligantes asfálticos modificados com polímeros ou PMB. Antes de se proceder a modificação do ligante asfáltico, organizou-se um projeto de experimentos para se otimizar a interpretação dos resultados gerados. Como todos os polímeros estudados são amostras comerciais, ocorreram algumas restrições ao estudo das características destes, tais como não haver polímero de estrutura radial com propriedades semelhantes ao de um linear, a fim de se avaliar o "efeito estrutura do polímero". Tal fato implicou na construção de apenas um projeto de experimentos, o qual avalia a influência das propriedades do copolímero SBS linear, como massa molecular e teor de estireno, nas propriedades do PMB modificado com este. As variáveis tempo de mistura e percentual de polímero foram simultaneamente avaliadas, consistindo em um projeto fatorial do tipo 2^4 , ou seja, 4 fatores a dois níveis cada.

A amostra de SBS radial foi reservada para o estudo do mecanismo de envelhecimento de PMB em comparação com uma amostra de SBS linear. Este estudo foi realizado conforme a metodologia adotada no estudo do envelhecimento dos ligantes puros na seção 5.1, ou seja, simulação clássica, “efeito calor” e “efeito UV”.

5.3.1 Efeito das Propriedades do Copolímero SBS linear

Apesar de se escolher estudar apenas a influência das propriedades do SBS linear nas características de um PMB modificado com este, ocorreram algumas restrições durante a elaboração do plano de experimentos, tais como não haver SBS linear com os mesmos teores de estireno e massas molares diferentes. Isto implicou na construção de um projeto de experimento chamado “bloqueado”, onde ficou prejudicada a análise da interação entre % de estireno e massa molar do polímero, realizando-se 24 ao invés de 32 misturas. O projeto resultante está apresentado no Quadro 1. Trata-se de um planejamento de experimentos do tipo 2⁴, com repetição, no qual utilizaram-se quatro variáveis independentes, chamadas de A, B, C e D, a dois níveis de grandeza cada, chamados "0" para nível baixo e "1" para nível alto. As misturas foram enumeradas de 1 a 12, sendo utilizado "a" e "b" para a repetição. As variáveis independentes e seus respectivos níveis estão apresentados na Tabela 20.

Quadro 1: Projeto de modificação do ligante asfáltico.

		B0		B1	
		A0	A1	A0	A1
C0	D0	1a / 1b	2a / 2b	3a / 3b	4a / 4b
	D1	5a / 5b	6a / 6b	7a / 7b	8a / 8b
C1	D1	9a / 9b	10a / 10b	11a / 11b	12a / 12b

Tabela 20: Parâmetros independentes e seus níveis.

Variável independente	Nível	
	Baixo(0)	Alto (1)
A % copolímero adicionado (g/g)	4	8
B Tempo de mistura (horas)	1	2
C % de estireno do copolímero modificador (mol/mol)	30	40
D \bar{M}_n do copolímero modificador (g/mol)	113.000	≈165.000

As variáveis dependentes, ou de avaliação, foram propriedades clássicas, estabilidade a estocagem, Tg e morfologia do ligante asfáltico modificado. Com base nos resultados identificamos qual o melhor teor de estireno, a melhor massa molar, o melhor teor de polímero e tempo de mistura de um copolímero do tipo SBS linear para se modificar um ligante asfáltico, do tipo aqui estudado, de maneira satisfatória.

Todos SBS lineares escolhidos possuem microestrutura do bloco central com aproximadamente $39,0 \pm 2,0\%$ de PB 1,4 *cis*, $49,0 \pm 2,0\%$ de PB 1,4 *trans* e $12,5 \pm 2,5\%$ de PB 1,2, diferindo estes apenas no % de estireno e na massa molar. A massa molar dos polímeros SBS-5 e SBS-8 foram consideradas iguais, uma vez que a diferença entre estas é de apenas 6.174 g/mol (em \bar{M}_n) contra uma diferença de 54.021 g/mol dos polímeros aqui considerados de alta e baixa massa molar. As propriedades dos SBS lineares utilizadas como variáveis independentes neste projeto está apresentada na Tabela 21.

Tabela 21: Propriedades dos polímeros utilizados no projeto de modificação do ligante asfáltico.

	% estireno	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n
SBS-4	30	113.600	123.150	139.150	1,08
SBS-5	40	167.600	181.130	201.830	1,08
SBS-8	30	161.400	172.700	189.970	1,07

5.3.1.1 Correlação dos Resultados de Análise Clássica

As análises de penetração à 25⁰C (pen) e ponto de amolecimento (PA), chamadas de análise clássica, constituem as primeiras análises realizadas em um asfalto ao chegar ou sair da fábrica. Estas análises determinam sua classificação quanto a especificação. Os Quadro 2 e

Quadro 3 apresentam os valores de pen e PA encontrados para todos PMB estudados. O ligante de base puro apresenta penetração de 53 dmm e ponto de amolecimento em 49,3⁰C. Observa-se que todas amostras modificadas apresentaram menor penetração e maior ponto de amolecimento em relação ao ligante puro. Tais variações nas propriedades clássicas mostram o efeito da modificação do ligante asfáltico. O PMB é mais consistente e amolece em temperaturas superiores, quando comparado ao ligante puro. Observa-se no Quadro 2 que não foi determinada a penetração na amostra 2 (A1, B0, C0, D0), pois a

mesma não apresentou superfície suficientemente plana para realizar esta análise. As amostras que apresentam esta característica são geralmente amostras instáveis, aonde o polímero não se encontra bem disperso no meio. Verificaremos após a estabilidade a estocagem desta amostra. A amostra 10 (A1, B0, C1, D1) também não foi avaliada. A não avaliação da pen e PA da amostra 10 não comprometerá a análise e tratamento dos resultados.

Quadro 2: Projeto com respectivos valores de penetração (em 1/10 mm)
(A=%polímero; B= tempo; C= %estireno; D= \bar{M}_n).

		B0		B1	
		A0	A1	A0	A1
C0	D0	45/46	*	46/46	36/37
	D1	45/46	43/44	40/44	37/37
C1	D1	51/50	**	49/48	35/38

*amostra com superfície ondulada

**não avaliado

Quadro 3: Projeto com respectivos valores de ponto de amolecimento (em °C)
(A=%polímero; B= tempo; C= %estireno; D= \bar{M}_n).

		B0		B1	
		A0	A1	A0	A1
C0	D0	53,6/54,8	83,0/84,1	59,1/54,0	87,6/85,1
	D1	60,7/58,3	78,2/85,2	57,4/56,2	95,4/92,2
C1	D1	54,0/54,5	*	56,5/57,4	93,0/94,0

*não avaliado

A Tabela 22 apresenta a análise da probabilidade de cada efeito e interação observados para a análise da penetração e ponto de amolecimento. Os efeitos individuais são representados pelas letras sozinhas (Ex: A, B...) e as interações são representadas pelas letras que o representam, assim AB representa a interação entre o efeito A e B. Para a análise de probabilidade, considera-se que quando "P" for menor que 0,05, o efeito ou a interação, é significativo. Considera-se também que quando um efeito possui probabilidade de interação com outro(s) efeito(s), este não deve ser considerado sozinho. Não foi possível avaliar a interação CD, pois na prática não é possível obter misturas com alto percentual de estireno e baixa massa molar, motivo este que nos obrigou a planejar um plano de experimentos do tipo 'bloqueado'.

Tabela 22: Análise de probabilidade de efeitos principais e interações das variáveis independentes do copolímero do SBS linear na pen e PA do PMB modificado.

	Efeito ou Interação	P (pen)	P (PA)
A	% polímero	< 0,01	< 0,01
B	tempo mistura	< 0,01	< 0,01
C	% estireno	< 0,01	0,631
D	massa molar	0,458	< 0,01
AB	% polímero e tempo mistura	< 0,01	< 0,01
AC	% polímero e % estireno	< 0,01	0,085
AD	% polímero e massa molar	< 0,01	0,728
BC	tempo mistura e % estireno	0,081	0,663
BD	tempo mistura e massa molar	< 0,01	0,327

Os efeitos ou interações significativas para cada propriedade estão assinalados em negrito na Tabela 22. Pensando-se que quanto menor for a pen e maior o PA de um PMB maior será a modificação deste pela adição de um polímero, vamos agora investigar quais são as propriedades de um SBS linear que geram um PMB com maior grau de modificação. Vale lembrar que um ligante asfáltico com tais modificações em suas propriedades é um ligante mais consistente e menos susceptível a variações de temperatura.

A massa molar do copolímero SBS linear, independente de outros fatores, é significativa para o ponto de amolecimento do PMB modificado por este. Foi observado, nas condições deste estudo, que quanto maior a massa molar, maior a temperatura de amolecimento do ligante modificado. A adição de um copolímero de alta massa molar contribui para um aumento da viscosidade e consistência do mesmo, o que pode o tornar menos susceptível a variações de temperatura e ao envelhecimento.

Estudando-se cada interação isoladamente pode-se avaliar qual a melhor combinação dos efeitos. A interação AB, % de polímero adicionado e tempo de mistura, significativa na determinação da penetração e do ponto de amolecimento dos PMB está representada nos gráficos da Figura 35. Observa-se que a combinação de 8% de SBS linear e 2 horas de mistura gera um PMB com penetração média mais baixa (36 dmm) e ponto de amolecimento médio mais alto (91,2°C). Acredita-se que a interação destes dois fatores se estabeleça

principalmente pela necessidade do polímero estar bem incorporado no asfalto para que este seja modificado de maneira satisfatória. Ainda com altos teores, porém com tempos de mistura mais baixos, como 1 hora, a incorporação não é satisfatória e os valores de penetração média sobem para 43 dmm e o ponto de amolecimento médio cai para 85,9°C. Vale destacar que, independente do tempo de mistura, os pontos de amolecimento médios para PMB com 4% de polímero são iguais (~ 56°C) e a penetração média é bastante próxima. Isto leva a crer que para baixos teores de SBS linear, 1 hora de mistura seja suficiente para uma boa incorporação do polímero.

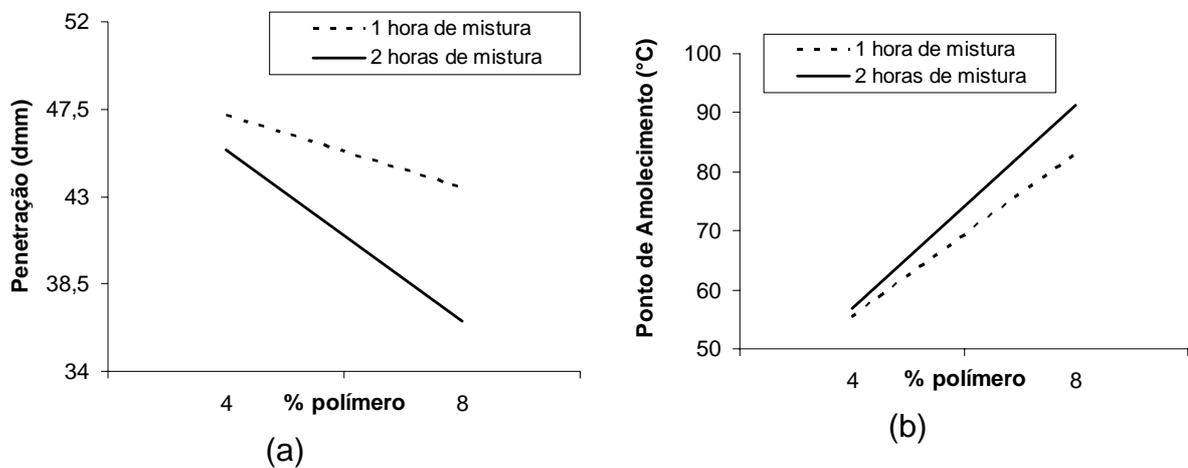
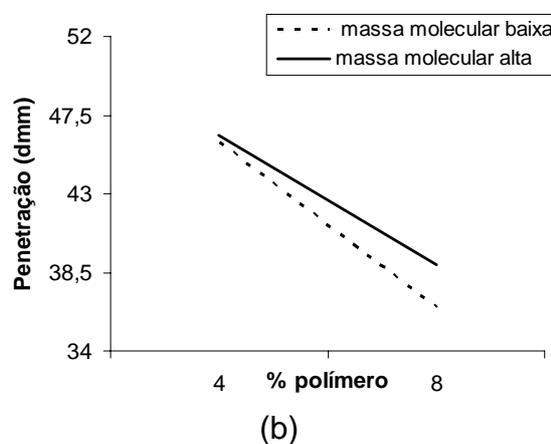
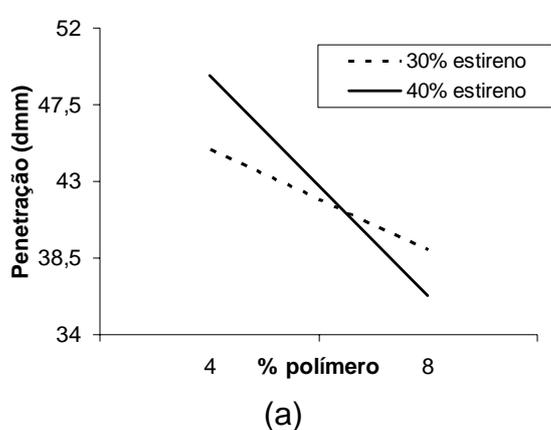


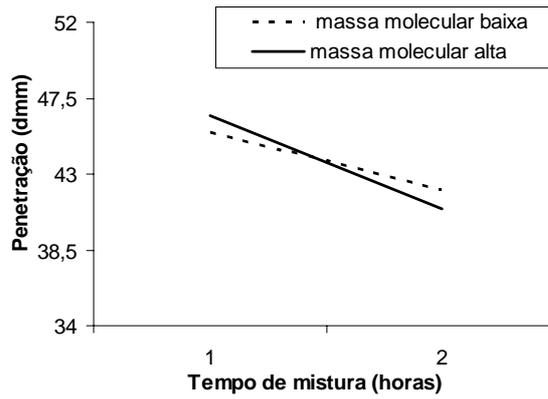
Figura 35: Comportamento da penetração média (a) e do Ponto de amolecimento médio (b) com relação a interação AB.

A interação AC, % polímero adicionado e % de estireno no copolímero, significativa na determinação da penetração dos PMB está representada no gráfico (a) da Figura 36. Observa-se que 8% de SBS linear com 40% de estireno gera um PMB com penetração média mais baixa (36,3 dmm). Acredita-se que um copolímero com 40% de bloco rígido, contribua na formação de um PMB mais consistente, visto que em uma mesma mistura, porém com 30% de estireno, a penetração média sobe para 39 dmm. O cruzamento das retas no gráfico (a) da Figura 36 revela uma relação inversa destes fatores, ou seja, para se obter baixas penetrações é necessário altos teores de polímero com 40% estireno ou baixos teores de polímero com 30% de estireno.

A interação AD, % polímero adicionado e massa molar do copolímero, significativa na determinação da penetração dos PMB está representada no gráfico (b) da Figura 36. Observa-se que 8% de SBS linear com massa molar de ~113.000 g/mol gera um PMB com penetração média levemente mais baixa (36,5 dmm) que aquele modificado com 8% de SBS com maior massa molar. Vale destacar que para PMB com 4% de polímero adicionado, a penetração média (46 dmm) não é influenciada pelo massa molar do copolímero.

A interação BD, tempo de mistura e massa molar do copolímero, significativa na determinação da penetração dos PMB está representada no gráfico (c) da Figura 36. Observa-se que a adição de SBS linear durante tempos mais longos gera PMB com penetração média mais baixa. Os valores das penetrações médias dos SBS com massa molar alta e baixa são bem próximos, mas ainda assim diferentes, observando-se novamente uma relação inversa destes fatores. O SBS linear de massa molar de ~113.000 g/mol, misturado durante 2 h ao ligante asfáltico, gera um PMB com penetração média mais baixa (41 dmm).





(c)

Figura 36: Penetrações médias em relação a interação AC (a), interação AD (b) e interação BD (c).

A correlação entre os valores de penetração e ponto de amolecimento para os PMB estudados foi avaliada pela correlação linear de Pearson. Pode-se dizer que a penetração explica 72% da variabilidade do ponto de amolecimento, apresentando uma correlação linear de -0,849. A Figura 37 apresenta esta correlação. Quanto mais alto for o ponto de amolecimento, mais baixa será a penetração e vice-versa.

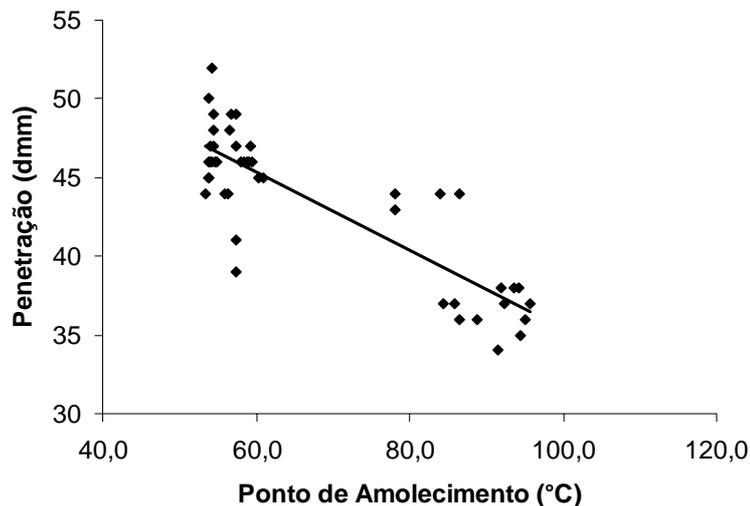


Figura 37: Relação entre penetração e ponto de amolecimento dos PMB estudados.

A partir dos resultados de análise clássica dos PMB, com as condições e materiais estudados, pode-se concluir que 8% de copolímero SBS linear, com 40% de estireno, misturados ao ligante asfáltico durante 2 horas, gera um ligante de alta

consistência, revelada pela sua baixa penetração e alto ponto de amolecimento. A massa molar do copolímero SBS linear mostrou-se significativa para o ponto de amolecimento dos PMB, sendo que quanto maior a massa, maior o PA deste. Por outro lado, a produção de PMB de elevada consistência representa um risco do ponto de vista da estabilidade do ligante e também de sua alta viscosidade, que dificulta o processo de aplicação do revestimento. O PMB ideal é aquele que apresenta boas propriedades mecânicas combinado com estabilidade a estocagem. Sendo assim, o próximo passo deste estudo foi de estudar a estabilidade ao armazenamento dos PMB.

5.3.1.2 Correlação dos Resultados de Estabilidade a Estocagem

A estabilidade dos PMB durante seu transporte e estocagem a quente é fundamental. Normalmente uma agitação moderada é necessária e revela-se importante para manter a estabilidade da mistura. No caso de haver uma separação de fase, esta ainda pode ser reversível, dependendo do grau de segregação. Entretanto uma separação de fases muito marcante torna o PMB inutilizável e implica em prejuízos. Por estas razões resolveu-se avaliar a estabilidade dos PMB.

Neste ensaio as amostras foram submetidas a temperatura de 140⁰C durante 24 h e em seguida analisadas através de seu ponto de amolecimento (PA) e por FTIR. Adotou-se que o PA do topo e do fundo da amostra deve apresentar no máximo 5°C de diferença para esta ser considerada estável. A análise FTIR também foi realizada nos dois fragmentos da amostra com o objetivo de indicar o teor de polímero em cada uma destas. A diferença do teor de polímero no topo e no fundo não deve ser superior a 2% para a amostra ser considerada estável. O pico considerado para este cálculo é o pico de absorção típico do copolímero SBS em 966 cm⁻¹. A Tabela 23 apresenta a variação de PA e o teor de SBS para cada PMB estudado.

A partir dos resultados da Tabela 23 e dos critérios adotados, classificou-se os PMB como estáveis ou instáveis a estocagem. Convencionou-se utilizar um sinal positivo para as amostras consideradas estáveis e um sinal negativo para aquelas instáveis. O Quadro 4 apresenta o projeto de experimentos com o julgamento positivo ou negativo de sua estabilidade. A amostra 2 (A1, B0, C0, D0), a qual não

foi possível realizar a análise de penetração na seção 5.3.1.1, foi comprovada ser bastante instável, apresentando julgamento negativo para as duas repetições.

Tabela 23: PA e teor de SBS do topo e fundo dos PMB submetidos ao ensaio de estabilidade a estocagem.

Amostra		PA (°C)	Δ PA (°C)	%SBS
1A	topo	75,9	12,4	3,94
	fundo	63,5		4,92
1B	topo	70,6	7,5	3,53
	fundo	63,1		4,30
2A	topo	100,4	39,7	2,55
	fundo	60,7		15,25
2B	topo	99,3	37,3	2,09
	fundo	62,0		15,26
3A	topo	*	*	4,66
	fundo	63,6		6,37
3B	topo	67,7	6,3	4,62
	fundo	61,4		4,58
4A	topo	97,6	32,9	3,48
	fundo	64,7		3,46
4B	topo	100,1	34,8	3,31
	fundo	65,3		2,15
5A	topo	117,7	63,8	1,57
	fundo	53,9		19,21
5B	topo	114,0	60,7	1,85
	fundo	53,3		16,65
6A	topo	*	*	*
	fundo	*		*
6B	topo	122,7	63,4	1,65
	fundo	59,3		20,57
7A	topo	103,2	47,8	2,66
	fundo	55,4		21,50
7B	topo	*	*	*
	fundo	*		*
8A	topo	119,1	58,8	1,79
	fundo	60,3		20,43
8B	topo	119,3	57,0	1,74
	fundo	62,3		20,81
9A	topo	57,5	0,6	4,40
	fundo	58,1		7,94
9B	topo	*	*	*
	fundo	*		*
11A	topo	59,1	1,7	3,48
	fundo	60,8		2,63
11B	topo	60,9	2,1	2,92
	fundo	63,0		3,84
12A	topo	75,3	17,6	8,45
	fundo	92,9		6,82
12B	topo	77,3	4	5,79
	fundo	73,3		6,77

* não determinado.

Quadro 4: Projeto com respectiva indicação da estabilidade (A= %polímero; B=tempo; C= %estireno; D= \bar{M}_n).

		B0		B1	
		A0	A1	A0	A1
C0	D0	+/+	-/-	+/+	-/-
	D1	-/-	-/-	-/-	-/-
C1	D1	+/+	*	+/+	+/+

*não avaliado

A análise da estabilidade em relação aos efeitos A, B, C e D dos PMB foi realizada através da análise chamada Qui-quadrado. Esta análise possibilita apenas avaliarmos os efeitos individuais, desconhecendo as interações entre estes. A Tabela 24 apresenta a probabilidade de cada um destes efeitos sobre a estabilidade dos PMB estudados.

Tabela 24: Análise da probabilidade de efeitos principais na estabilidade a estocagem do PMB modificado com SBS linear.

	Efeito	P
A	% polímero	< 0,01
B	tempo mistura	0,159
C	% estireno	< 0,01
D	massa molar	0,532

Portanto, a estabilidade de um PMB está relacionada com o % de polímero adicionado e com o % de estireno deste polímero. De modo geral, baixos teores de SBS linear e altos teores de estireno são os níveis associados a uma estabilidade positiva.

Realizando-se uma análise mais aprofundada sobre a estabilidade dos ligantes asfálticos modificados com SBS linear e baseando-se também nos resultados apresentados na Tabela 23, pode-se avaliar o efeito individual de cada tipo de copolímero adicionado ao ligante asfáltico. Observa-se que aqueles ligantes modificados com 4% de SBS-4 (30 % estireno e 113.000 g/mol) (amostras 1 a 4) foram julgados estáveis graças a análise da dosagem de polímero (FTIR), pois segundo os resultados de PA estes ultrapassaram o limite de 5°C de diferença, chegando a 10°C em média. Isto aconteceu com ambos PMB a 4%, independente do tempo de mistura, mostrando que o tempo não influencia sobre a estabilidade dos PMB modificados com 4% de SBS linear deste tipo. Já o PMB modificado com 8%

durante 1 hora foi julgado instável segundo os dois critérios: apresentou diferença de PA da ordem de 40°C e 13% de diferença no teor de copolímero. Aquele modificado durante 2 horas apesar de apresentar apenas ~1% de diferença no teor de copolímero, apresentou excessiva variação no PA (35°C), o que o classificou também como instável.

Já os ligantes modificados com o polímero SBS-8 (30 % estireno e 165.000 g/mol) (amostras 5 a 8) mostraram-se todos instáveis a estocagem. A alta massa molar do polímero impediu uma boa dispersão deste no ligante asfáltico, formando uma mistura bastante instável, mesmo com 4% de polímero e 2 h de tempo de mistura, que apresentou 48°C de diferença no PA e 19% de variação no teor de copolímero.

Já nos ligantes modificados com o polímero SBS-5 (40% de estireno e 165.000 g/mol) (amostras 9 a 12) apesar da alta massa molar, a dispersão parece ter sido facilitada, mostrando-se estável para todas as condições de mistura. O diferencial deste polímero é seu teor de estireno. Poderia-se afirmar que o maior teor de cadeias aromáticas de estireno contribui para a dispersão deste polímero nos óleos aromáticos do ligante asfáltico, porém observou-se na seção 5.2.2 (Inchamento) que este apresentava apenas 32,6 % de inchamento em 10 h de imersão em óleo maltênico a 40°C, valor este inferior aos demais. Na temperatura do teste de inchamento, o bloco de estireno estava abaixo da T_g, rígido, por isso só a fração butadiênica inchou. Na temperatura do teste de estabilidade (140°C), e também da armazenagem e transporte real do asfalto, o polímero encontra-se todo flexível e então as cadeias de estireno, altamente aromáticas e compatíveis com o ligante, se estruturam de forma satisfatória, obtendo-se assim uma mistura estável.

De modo geral, os resultados de estabilidade mostraram que alguns PMB contendo 8% de polímero, apesar de apresentarem bons resultados de análise clássica, não são estáveis a estocagem, o que inviabiliza sua fabricação. No que diz respeito ao teor de copolímero adicionado, deve existir um compromisso entre propriedades e estabilidade destes. Uma alternativa para tornar um PMB com alto teor de polímero, mais estável é a adição de óleo aromático durante o processo de mistura. Tal prática já vem sendo utilizada com sucesso e estabiliza a mistura pelo inchamento do

copolímero pelas frações leves do óleo. Dependendo do grau de segregação, uma simples homogeneização do ligante modificado pode também ser suficiente para reverter o quadro de instabilidade.

5.3.1.3 Correlação dos Resultados de Tg

A determinação da temperatura de transição vítrea, Tg, dos PMB foi realizada com o objetivo de verificar se o SBS linear adicionado ao ligante asfáltico contribui com o aumento da faixa de temperatura de aplicação do PMB e ainda determinar quais as propriedades do SBS linear que a afetam. A Tg está relacionada com as propriedades a baixa temperatura e quanto mais baixa esta for, melhor o comportamento à fadiga do material nestas condições. O Quadro 5 apresenta os valores de Tg observados para cada PMB.

Quadro 5: Projeto com respectivos valores de Tg dos PMB (A= %polímero; B=tempo; C= %estireno; D= \bar{M}_n).

		B0		B1	
		A0	A1	A0	A1
C0	D0	-21,9/-19,5	-31,0/-28,0	-16,6/-15,9	-19,1/-25,3
	D1	-14,6/-15,4	-18,1/-18,5	-13,8/-14,3	-21,6/-21,2
C1	D1	-20,0/-19,7	-18,8/-22,8	-16,8/-15,3	-18,5/-19,1

Apresenta-se na Tabela 25 a análise da probabilidade de cada efeito e interação observados. Os efeitos destacados em negrito foram aqueles considerados significativos. A análise da Tg dos PMB mostrou que esta tem uma variação significativa com o teor de SBS linear adicionado e que em tempos curtos de mistura o % de estireno (interação BC) e a massa molar (interação BD) têm influência significativa sobre esta propriedade. A interação BC (tempo de mistura e % estireno), por apresentar valor de "P" levemente superior a 0.05, também foi considerada significativa.

Tabela 25: Análise de probabilidade de efeitos principais e interações do copolímero SBS-linear na Tg do PMB.

	Efeito ou Interação	P
A	% polímero	0.0004
B	tempo mistura	0.0005
C	% estireno	0.0892
D	massa molar	0.0002
AB	% polímero e tempo mistura	0.7773
AC	% polímero e % estireno	0.0809
AD	% polímero e massa molar	0.2919
BC	tempo mistura e % estireno	0.0521
BD	tempo mistura e massa molar	0.0027

O teor de SBS linear adicionado, independente de outros fatores, é significativo na Tg dos PMB modificado por estes. O ligante asfáltico puro apresenta Tg em $-16,0^{\circ}\text{C}$. Os ligantes modificados com 4% de SBS linear apresentaram Tg em média $-18,2^{\circ}\text{C}$, e os modificados com 8% apresentaram Tg ainda mais baixa, em média $-22,8^{\circ}\text{C}$. O maior teor de elastômero termoplástico adicionado contribui para a flexibilidade do PMB a baixas temperaturas. O aumento da flexibilidade a baixas temperaturas é dado principalmente pelo bloco elastomérico de PB (Tg $\sim -90^{\circ}\text{C}$) presente nestes copolímeros.

A interação BC (tempo de mistura e % de estireno do copolímero) também é significativa na Tg do PMB. Para 1 hora de mistura, a Tg varia conforme o teor de estireno do SBS linear. A Tg é em média $-20,0^{\circ}\text{C}$ para 30% de estireno e $-24,6^{\circ}\text{C}$ para 40% de estireno. Em 2 horas de mistura a variação na Tg não é significativa, mantendo-se em torno de -18°C . A relação entre estas interações pode ser observada na Figura 38a. O SBS-5 (40% estireno) possui maior domínio de estireno em sua estrutura, o que pode melhorar seu inchamento em contato com as frações aromáticas do asfalto, facilitando sua incorporação em tempos mais curtos.

Observou-se também que existe, em relação a Tg, uma interação bastante significativa entre o tempo de mistura e a massa molar do polímero, interação BD. Para tempos curtos, como 1 hora, a Tg varia significativamente conforme a massa molar do polímero. Com adição de SBS de massa molar mais baixa tem-se Tg mais baixa, em média $-26,0^{\circ}\text{C}$, e com alta massa molar tem-se Tg mais elevada, em

média $-18,0^{\circ}\text{C}$. Já para 2 horas de mistura não observa-se variação significativa da Tg com a massa molar do polímero, mantendo-se em torno de -18°C , conforme pode-se observar na Figura 38b. Acredita-se que o polímero SBS-8 (165.000 g/mol) tenha mais dificuldade para se incorporar no ligante asfáltico do que o SBS-4 (113.000 g/mol), o que pode dificultar sua dispersão e causar instabilidade de suas propriedades, como na Tg.

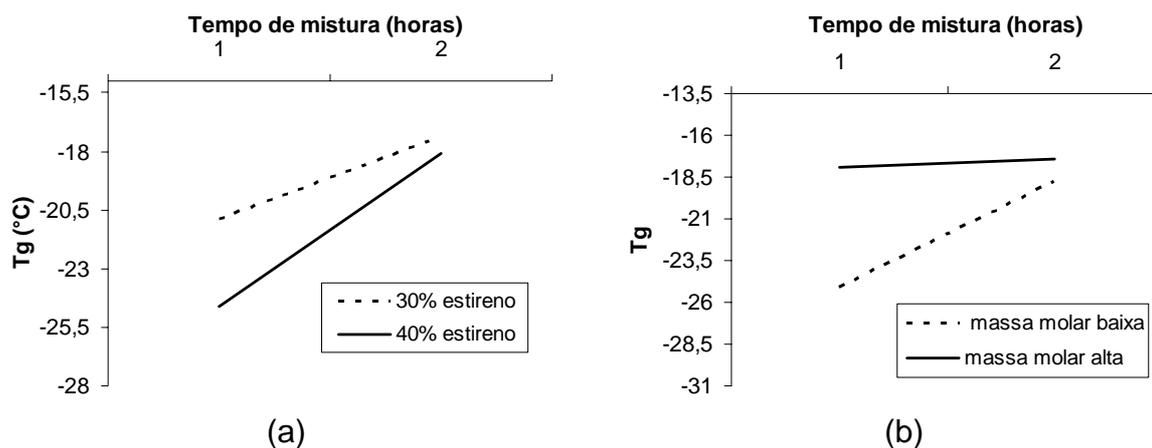


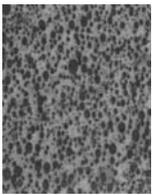
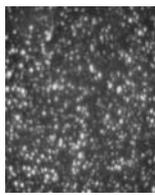
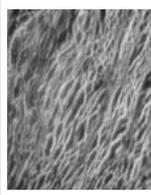
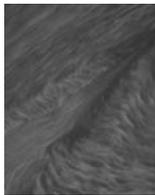
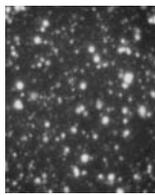
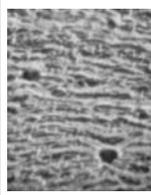
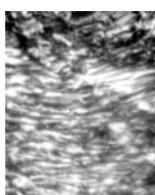
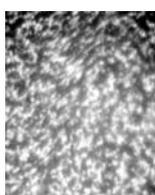
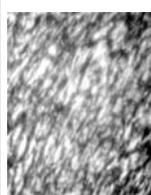
Figura 38: Tg média em relação a interação BC (a) e interação BD (b).

Ao se estudar a influência das propriedades do copolímero SBS linear na Tg do PMB modificado com este, observou-se que esta é mais baixa quanto maior for o teor de copolímero adicionado, maior o teor de estireno e menor a massa molar deste copolímero. Mais uma vez estes resultados vão contra aqueles de estabilidade dos PMB, mostrando que deve haver um equilíbrio de suas propriedades para se atingir a estabilidade.

5.3.1.4 Correlação entre morfologia dos PMB e propriedades avaliadas

A morfologia dos PMB foi determinada e em seguida relacionada com as propriedades avaliadas, como pen, PA, estabilidade e Tg com o objetivo de determinar sua relação com estas propriedades. O Quadro 6 apresenta as micrografias observadas para cada PMB.

Quadro 6: Projeto com respectivas micrografias dos PMB. Aumento 200x.

		B0		B1	
		A0	A1	A0	A1
C0	D0				
	D1	*			
C1	D1	*			

* não determinado

Baseando-se nas micrografias apresentadas, pode-se classificar os PMB em dois tipos de morfologia, globocular e vermicular. Com relação ao efeito A, % de copolímero, observa-se que com 4% de copolímero, este está inchado na forma de glóbulos, em uma matriz asfáltica, e que com 8% ocorre formação de uma rede e inversão da matriz para polimérica, sendo esta estrutura chamada de vermicular. Esta diferença parece ser mais branda para os ligantes modificados com SBS-5 (amostras 9 a 12). Alguns autores [99] relacionam a inversão de matriz com mudanças de comportamento do material, como comportamento térmico e reológico.

Foi observado através do tratamento estatístico dos resultados que a morfologia tipo vermicular está relacionada a baixas penetrações, altos pontos de amolecimento e baixas Tg, e que uma morfologia globocular está relacionada com a estabilidade positiva. A Tabela 26 apresenta estas relações.

Tabela 26: Avaliação das propriedades avaliadas dos PMB em relação a morfologia dos mesmos.

Morfologia	Pen (dmm)	PA (°C)	Estabilidade	Tg (°C)
globocular	45,6	55,9	+	-17,1
vermicular	37,7	86,8	-	-22,0

5.3.1.5 Considerações Finais

Ao fim deste estudo pode-se concluir que a modificação ideal de um ligante asfáltico por um polímero do tipo SBS linear está relacionada a um equilíbrio entre as propriedades do SBS, como % de estireno e massa molar, e as condições de mistura, como tempo e teor de polímero. Para se obter uma mistura estável e com boas propriedades são necessários alguns cuidados. Ao se adicionar um polímero com alta massa molar, é necessário que este possua um maior % de estireno, a fim de facilitar sua incorporação e estabilidade a estocagem. Para polímeros de massa molar inferior, 30% de estireno parece ser suficiente para estabilizar misturas com 4% deste, sendo 8% uma dosagem excessiva.

A relação entre morfologia globocular do PMB e estabilidade a estocagem veio a confirmar que a incorporação do polímero é facilitada em baixos teores, visto que na seção anterior observou-se que 4% de polímero e morfologia do tipo globocular estão associadas.

5.3.2 Estudo do Envelhecimento dos PMB

O estudo do envelhecimento dos PMB foi realizado em duas amostras distintas. A primeira trata-se do ligante asfáltico BRA modificado com SBS linear, chamado de mix 3 no plano de experimentos apresentado no Quadro 1, o qual já foi estudado quanto a suas propriedades clássicas, estabilidade, Tg e morfologia. A segunda amostra trata-se do ligante asfáltico BRA modificado com SBS radial, o qual foi preparado com 4% de polímero durante 2 horas, especialmente para este estudo.

A mistura 3 do projeto de experimentos apresentado no Quadro 1 foi selecionada para este estudo devido a sua boa estabilidade a estocagem. O outro PMB

selecionado foi aquele preparado com o polímero SBS-3, de estrutura radial. Com isto, o efeito da estrutura do copolímero SBS na durabilidade do PMB pôde ser avaliado. A Tabela 27 apresenta as principais características dos PMB que serão sujeitos a simulação de envelhecimento.

Tabela 27: Propriedades dos copolímeros modificadores utilizados no estudo do envelhecimento dos PMB.

%	tempo de mistura (h)	Copolímero SBS			
		estrutura	% estireno	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)
4	2	linear	30	113.600	123.153
4	2	radial	30	296.200	404.400

Avaliou-se o comportamento de PMB frente a simulações de envelhecimento em laboratório, segundo duas metodologias. Na primeira os PMB foram envelhecidos e expostos a radiação UV na forma de filmes espessos (2 mm) e após foram caracterizados por FTIR e GPC ultra-rápido. Na segunda metodologia os mesmos foram envelhecidos em filmes finos (700 μm) e em seguida caracterizados por análise FTIR.

5.3.2.1 Efeito da Radiação UV sobre ‘*Filmes Espessos*’ de PMB

Inicialmente foi realizado o estudo da influência da radiação UV sobre as amostras dispostas em filmes espessos de ligante asfáltico, ou seja, com 2 mm de espessura. Em uma primeira etapa realizou-se um estudo comparativo entre os dois PMB envelhecidos por RTFOT + 5 semanas de exposição UV e em uma segunda etapa foi realizado um estudo do PMB modificado com SBS linear segundo simulação UV de envelhecimento (RTFOT + 5 semanas UV + PAV), conforme seção 5.1.2 (pg. 79).

As amostras dos dois PMB foram então envelhecidas por RTFOT e em seguida expostas, em placas, à radiação UV durante 5 semanas. A caracterização foi realizada através de análise FTIR e de GPC ultra-rápido a cada semana. Na análise FTIR as amostras foram coletadas das placas espessas com auxílio de uma espátula, a fim de formar um filme fino e homogêneo sobre uma pastilha CsI para a análise. Foram monitorados apenas os picos referentes aos compostos oxidados formados durante o envelhecimento, ou seja, carbonilas (em 1600 cm^{-1}) e sulfóxidos

(1030 cm⁻¹). Na Tabela 28 estão apresentadas as áreas destes picos ao longo de 5 semanas de exposição aos raios UV para o ligante de base puro e aqueles modificados com SBS linear e SBS radial. Algumas incoerências observadas com relação a área dos picos (Ex.: BRA em 3 semanas) podem ser atribuídas a dificuldade de se coletar as amostras sempre na mesma profundidade das placas de filme espesso para formarem o filme fino necessário para a análise FTIR ou ainda a variação da espessura deste filme analisado.

Tabela 28: Evolução dos compostos oxidados ao longo de 5 semanas de exposição aos raios UV.

Tempo de envelhecimento (semanas)	BRA puro		+ 4% SBS linear		+ 4% SBS radial	
	C=O	S=O	C=O	S=O	C=O	S=O
0	0	0,35	0	0,6	0	0,26
1	0,21	0,34	0,17	0,31	0,06	0,22
2	0,30	0,38	0,22	0,34	0,09	0,27
3	0,15	0,37	0,25	0,36	0,08	0,42
4	0,41	0,51	0,11	0,33	0,18	0,43
5	0,40	0,50	0,12	0,29	0,08	0,26

Apesar de se observar claramente as modificações visuais na superfície das amostras, como na foto da Figura 28 (pg 90), a análise FTIR não revelou estas alterações. Para o ligante puro a evolução das espécies oxidadas é suave, mas significativa ao fim de 5 semanas. Para os ligantes modificados não existe variação significativa. Este comportamento confirma que a influência da radiação UV se limita as camadas mais superficiais do ligante asfáltico. O método de preparação do filme analisado via FTIR não permite amostrar apenas a camada mais superficial do filme espesso envelhecido.

A análise das amostras em filmes espessos de 2 mm não conduz a uma análise FTIR pertinente do envelhecimento UV, isto mostra entretanto que a penetração dos raios UV é menos profunda no caso dos PMB que no ligante asfáltico puro.

A evolução estrutural dos ligantes envelhecidos em filme espesso também foi realizada. A análise de GPC ultra-rápido mostra que o % de aglomerados de asfaltenos (pico de interação) em função do tempo de foto-envelhecimento

apresenta uma forte dispersão dos resultados, principalmente para o ligante BRA puro, conforme pode-se observar na Figura 39. Os desvios dos valores obtidos para uma mesma amostra e a média de duas injeções realizadas não permitem evidenciar uma evolução dos aglomerados de asfaltenos até 5 semanas de exposição UV. Porém após 5 semanas pode-se notar uma ligeira redução do pico de interação dos dois PMB, conforme foi destacado no gráfico. Este fenômeno estaria associado a ruptura de ligações provocada pela radiação UV, dando origem a moléculas menores.

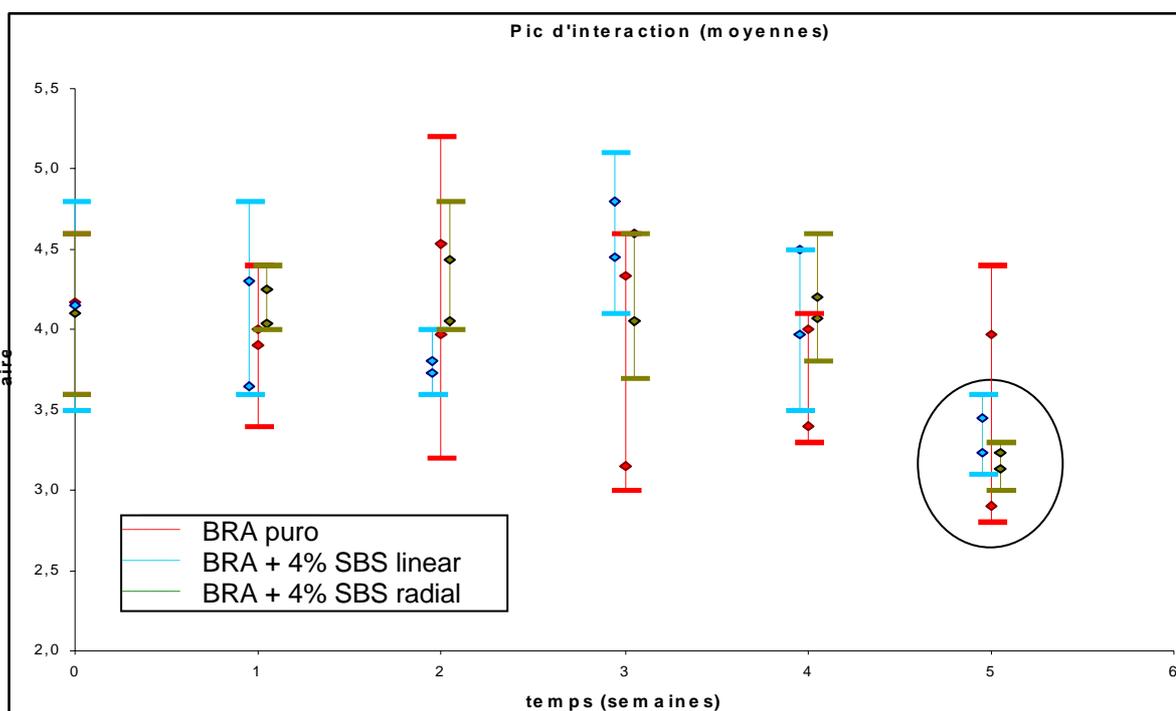


Figura 39: Evolução do pico de interação do ligante BRA puro e modificado com SBS linear e radial em função do tempo de exposição UV.

O fraco efeito da radiação UV sobre os aglomerados de asfaltenos, observado por GPC, confirma que a oxidação é bastante superficial nestas amostras. A menor dispersão de resultados nos PMB pode revelar uma maior homogeneidade de oxidação destes ligantes em relação ao ligante puro, o que concorda com os resultados de FTIR que mostram que a radiação penetra menos profundamente nos ligantes modificados.

Os resultados de GPC dos ligantes asfálticos na forma de filmes espessos, assim como os de FTIR, mostraram que a radiação UV é responsável por uma pequena oxidação de seus compostos, em relação a massa total de amostra analisada.

A simulação UV de envelhecimento, abordada na seção 5.1.2 deste capítulo, inclui a simulação de envelhecimento *in situ* ou PAV e através de uma simulação completa, e mais agressiva, como esta, pretende-se melhor visualizar a influência do polímero no envelhecimento do ligante asfáltico. A amostra de PMB modificado com SBS linear (mix 3) sofreu então a simulação de envelhecimento em laboratório (RTFOT + 5 semanas UV e/ou calor + PAV) e em seguida foi caracterizada por FTIR e GPC “ultra-rápido”.

O monitoramento da evolução química do PMB foi realizado através dos índices estruturais calculados a partir dos espectros de FTIR deste. Os índices monitorados foram I_{oxi} e I_s , referentes aos compostos oxigenados formados durante o envelhecimento. Estes compostos são formados em menor quantidade nos PMB que no ligante de base durante as etapas de simulação clássica de envelhecimento (RTFOT e R+PAV), à esquerda da Figura 40. Após uma semana de exposição UV ou T os índices não têm variação significativa, conforme se pode observar a direita dos gráficos. O efeito do polímero através da análise FTIR é observado apenas na simulação clássica de envelhecimento. A grande dispersão destes resultados pode estar relacionada com o difícil controle da espessura do filme de amostra para análise FTIR.

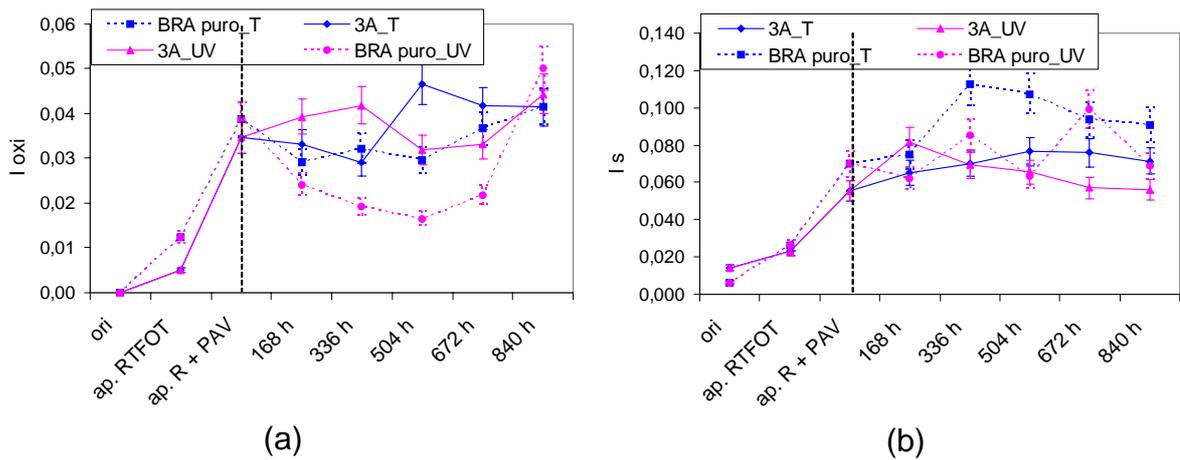


Figura 40: Evolução do índice de oxidação (a) e sulfóxido (b) do PMB comparado com o ligante BRA puro ao longo das etapas de simulação UV.

A evolução dos aglomerados de asfaltenos durante a simulação de envelhecimento foi acompanhada por GPC ultra-rápido. Está apresentado na Figura 41 à área do pico de interação (gaussiana 1) em relação à área total do cromatograma para a MiX 3a. O mesmo tratamento de resultados foi aplicado para a MIX 3b, sendo reprodutível. Observa-se que após simulação RTFOT + PAV (simulação clássica), não ocorre aumento deste pico com o efeito calor e/ou UV, i.e., não ocorre mais formação de aglomerados de asfaltenos e logo, não ocorre mais envelhecimento do PMB. Para melhor observarmos a influência do polímero, basta analisar o gráfico para o ligante BRA de base, apresentado na Figura 25b (pg. 86), onde se observava um decaimento do pico de interação em 3 e 4 semanas de exposição calor e/ou UV. Com a adição de polímero, não se observa mais este decaimento, e neste caso o polímero seria um inibidor de envelhecimento calor e/ou UV do ligante asfáltico.

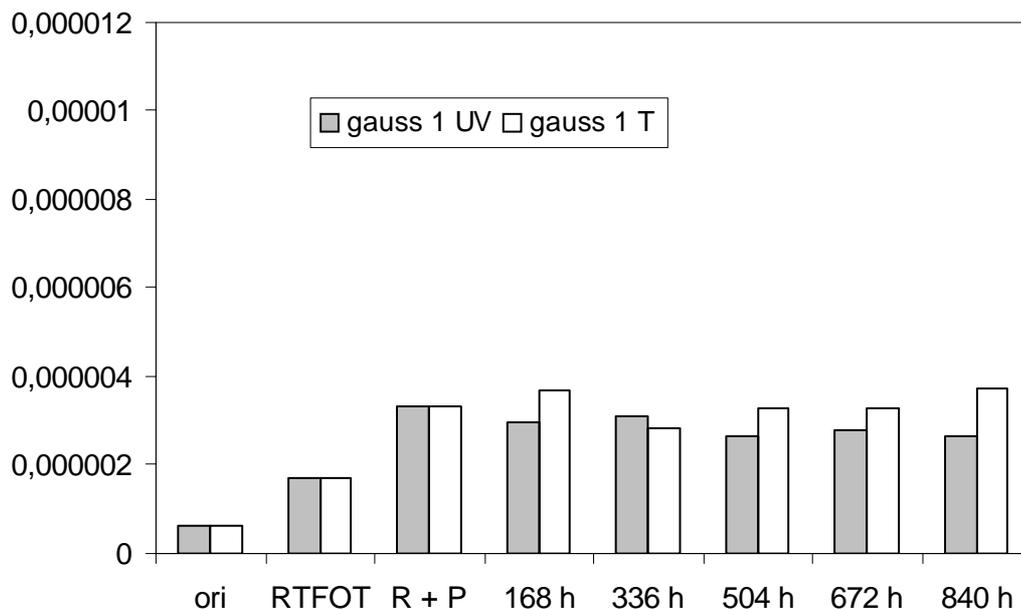


Figura 41: Área relativa da gaussiana 1 da MIX 3 a.

Para melhor se avaliar os mecanismos de foto-envelhecimento dos ligantes asfálticos é necessário estudar mais detalhadamente o que se passa nas camadas mais superficiais destes ligantes. Desta maneira poderemos analisar diretamente a amostra de ligante submetida ao envelhecimento, sem amostragem prévia e possivelmente com menor chance de erro.

5.3.2.2 Efeito da Radiação UV sobre 'Filmes Finos' de PMB

Foi abordado nesta etapa o efeito da radiação UV sobre o envelhecimento de um filme fino (espessura estimada de 700 μm) de ligante asfáltico e a influência do polímero neste processo. Para caracterização dos ligantes, apenas a análise FTIR foi possível de ser realizada, a análise de GPC requer uma quantidade de amostra superior a disponível.

A espessura dos filmes deve ser idêntica para todas amostras analisadas. Para isto verificou-se sistematicamente a medida da área do espectro FTIR entre 2000 e 500 cm^{-1} . A oxidação foi acompanhada pela área da banda de carbonila, em 1700 cm^{-1} , em diferentes tempos de exposição.

O ligante BRA puro e os dois PMB foram inicialmente envelhecidos por RTFOT (simulação da usinagem) e em seguida envelhecidos durante 170 horas dentro da

câmara UV e analisados de duas em duas horas. A Figura 42 apresenta os espectros FTIR do PMB modificado com SBS linear (a) e com SBS radial (b) em diferentes tempos de foto-envelhecimento. Observa-se que o envelhecimento é traduzido por um aumento das bandas de compostos oxigenados, como carbonilas e sulfóxidos, e que ocorre a formação de uma banda larga entre 1100 e 1300 cm^{-1} , que tende a mascarar a banda de absorção da banda de sulfóxido.

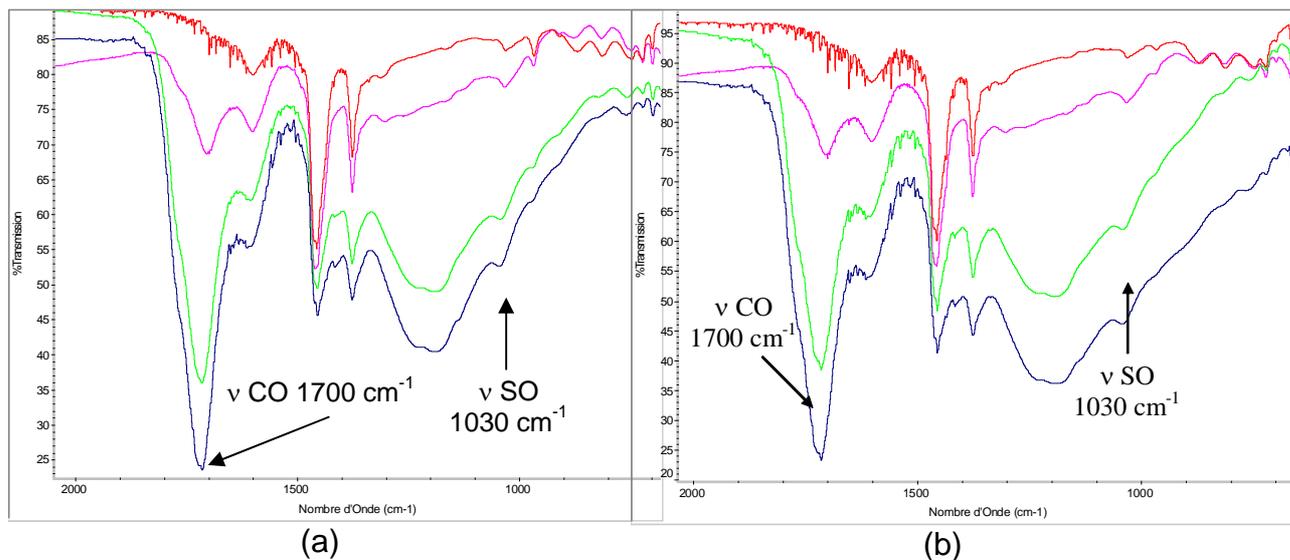


Figura 42: Espectro FTIR do ligante BRA modificado com SBS linear (a) e SBS radial (b) em diferentes tempos de exposição UV. (— 0 h; — 11 h; — 72 h; — 107 h).

O efeito do polímero no envelhecimento do ligante asfáltico foi estudado com base apenas na banda referente a carbonila. Os ligantes foram submetidos às mesmas condições de preparação e de envelhecimento. A Figura 43 apresenta comparativamente a evolução da área da banda de carbonila em função do tempo de foto-envelhecimento dos ligantes puro e modificados.

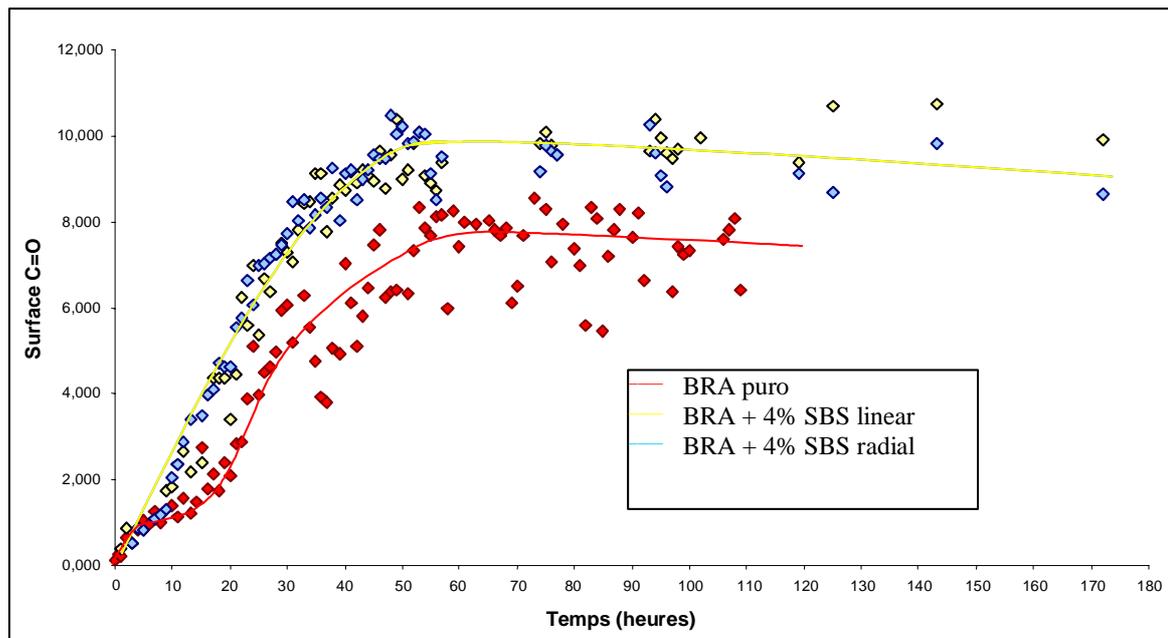


Figura 43: Evolução da área da banda de carbonila (1700cm^{-1}) em função do tempo de foto-envelhecimento dos ligantes asfálticos.

Observa-se que as três curvas apresentam a mesma evolução em dois estágios, o primeiro em torno de 15 horas e o segundo em 55 horas, quando ocorre um valor máximo. A oxidação dos PMB é mais intensa que o ligante puro e as curvas dos dois PMB estudados são idênticas, salvo que o primeiro estágio observado ocorre em tempos mais curtos. Deve-se considerar que o PMB já foi aquecido durante 2 horas a 180°C em sua preparação, o que provoca uma oxidação adicional em relação ao ligante original. Entretanto os PMB, seja modificado com SBS linear ou radial, ao fim de 170 horas de exposição é ainda mais oxidado que o ligante puro.

O estudo do foto-envelhecimento de filmes finos de ligantes asfálticos mostra que a influência dos raios UV durante as primeiras horas de exposição é importante tanto para o ligante puro quanto para os PMB. A presença do polímero aumenta a quantidade de compostos oxigenados e a estrutura do mesmo (linear ou radial) não parece interferir no seu comportamento frente a radiação UV.

Conclusões

6 CONCLUSÕES

Este estudo confirma o caráter complexo do envelhecimento de ligantes asfálticos expostos a condições variáveis de temperatura e raios UV, associados às exigências de serviço durante sua aplicação. Ao fim deste extenso estudo sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos pode-se concluir:

- O procedimento utilizado para simular o envelhecimento de um ligante asfáltico devido à radiação UV, combinado com aquele já utilizado na simulação clássica, foi extremamente satisfatório, uma vez que o ligante asfáltico assim envelhecido sofreu oxidação e formação de compostos de maior massa molar após a exposição UV;
- O envelhecimento de ligantes asfálticos puros é influenciado pela radiação UV. Os raios UV do sol influenciam no mecanismo de envelhecimento de ligantes asfálticos de maneira diferente, conforme a composição química e estrutura do ligante estudado. Para o ligante FRA estudado, ocorreu maior formação de aglomerados de asfaltenos após exposição UV, sendo esta evolução contínua. Para o ligante BRA, a radiação UV não tem efeito e após 3 e 4 semanas de exposição observa-se uma diminuição do pico de interação. Estas diferenças são atribuídas à diferente origem destes dois ligantes asfálticos, traduzida por diferentes teores de metais, os quais participam do processo de envelhecimento como foto-catalisadores. As condições envolvidas no processo de obtenção, além de sua estrutura coloidal na origem também são fatores que podem estar associados aos diferentes mecanismos observados. Devido a complexidade deste material, sabe-se que as diferenças no envelhecimento destes dois ligantes estudados não devem ser associadas apenas a um efeito isolado;
- O mecanismo UV de envelhecimento é diferente do mecanismo de envelhecimento térmico. A radiação UV ao incidir sobre o ligante asfáltico, forma uma camada impermeável na superfície das amostras em filme espesso, que impede a entrada de O_2 e faz com que este seja menos envelhecido globalmente sob radiação UV que sob efeito do calor. A superfície formada é altamente

oxidada e sua rigidez depende da composição química original do ligante asfáltico. Ligantes com traços de foto-catalisadores como vanádio e níquel foram associados à formação de películas oxidadas mais resistentes. Esta película, quando frágil, pode fissurar e permitir a passagem de O₂, que facilitará a oxidação no seu interior;

- O envelhecimento do ligante provocado pela radiação UV não está previsto na seqüência de ensaios utilizados na simulação clássica em laboratório. Nesta, os equipamentos são fechados, portanto não levam em consideração a influência da radiação UV e as reações assim iniciadas durante a vida útil do pavimento asfáltico. Sendo assim, a metodologia aqui proposta poderia ser utilizada de maneira bastante proveitosa, principalmente em países de clima tropical como o Brasil, visto aproximar a simulação em laboratório e as reais condições de uso do ligante asfáltico;
- Os ligantes modificados com copolímeros do tipo SBS linear apresentam diferentes propriedades conforme o % de estireno e a massa molar do copolímero. Estas propriedades mostraram-se relevantes nas características finais do PMB, como penetração, ponto de amolecimento, estabilidade a estocagem, T_g e morfologia. Ao se adicionar um SBS linear de alta massa molar é necessário que este possua um % de estireno também mais elevado, para que a incorporação de suas cadeias seja facilitada pelos domínios de estireno em contato com o óleo aromático do ligante asfáltico. Caso contrário sua estabilidade estará comprometida, o que prejudica sua utilização. Para um copolímero de massa molar inferior, 30% de estireno em sua estrutura parece ser suficiente para estabilizar misturas com 4% deste, sendo 8% uma dosagem excessiva;
- A cromatografia de permeação a gel “ultra-rápida”, GPC “ultra-rápido”, foi uma importante ferramenta utilizada neste estudo, devido a sua sensibilidade de detecção e excelente reprodutibilidade na determinação de compostos asfálticos, envolvidos no processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos;

- A utilização do projeto de experimentos na modificação de ligantes asfálticos mostrou ser uma metodologia muito útil, sendo possível avaliar efeitos individuais e de interação sobre as propriedades finais do ligante modificado, além de permitir maior confiabilidade dos resultados;
- A penetração da radiação UV em uma amostra de PMB parece ser menos profunda que no seu ligante de base puro. No caso da adição de SBS linear, a formação de aglomerados de asfaltenos durante o envelhecimento é inibida pela presença do polímero. Análises da camada superficial das amostras revelaram que os raios UV são importantes durante as primeiras horas de envelhecimento do ligante puro e também dos PMB, independente da estrutura do copolímero modificador.

Sugestões para Trabalhos Futuros

7 TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos nesta tese, a autora sugere que sejam seguidos alguns passos a fim de melhor direcionar a investigação. As sugestões são as seguintes:

- Realização de um estudo sobre o mecanismo de envelhecimento UV em ligantes asfálticos de diferentes origens e composições químicas, a fim de elucidar a influência dos elementos fotocatalisadores neste processo;
- Envelhecimento UV de ligantes asfálticos modificados com SBS radial e correlação da estrutura do polímero e formação de película provocada pelos raios UV. A análise estrutural dos ligantes deve ser realizada a partir de ensaios de GPC “ultra-rápido”;
- Adição de estabilizadores UV a ligantes asfálticos puros e modificados, a fim de verificar sua efeito frente ao envelhecimento em câmara UV;
- Avaliação da influência das propriedades de outros polímeros modificadores nas propriedades mecânicas do ligante asfáltico modificado, a fim de avaliar as propriedades dos polímeros relacionadas a um melhor desempenho ao asfalto;
- Estudo mais aprofundado sobre a evaporação das frações leves dos ligantes asfálticos e relação com seu processo de oxidação e envelhecimento;
- Realização de estudos comparativos entre campo e laboratório, a fim de confirmar a foto-oxidação dos ligantes asfálticos provocada pela radiação UV na rodovia. Este estudo deve ser estendido aos ligantes modificados.

Referências Bibliográficas

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KNOTERUS J. La longevité des bitumes mesurée par absorption d'oxygène. **Bulletin des Laboratoires de Ponts et Chaussées.**, v.68, p.125-140, 1973.
- 2 GLITA S. **Contribution à l'étude physico-chimie des bitumes.** Havre, 1988. Thèse (Doctorat en Sciences) – Faculté des Sciences et Techniques de l'Université du Havre.
- 3 SILVA L.S. et al. Simulação de Envelhecimento UV em Ligantes Asfálticos. In: 17° Encontro de Asfalto do IBP, 2004, Rio de Janeiro. **Anais do 17° Encontro de Asfalto do IBP.** Rio de Janeiro: IBP, 2004. v.1, p.227-232.
- 4 CAMPBELL P.G.; WRIGHT J.R. Infrared Spectra of Asphalts: Some Aspects of the Changes Caused by Photooxidation. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – C. Engineering and Instrumentation.** v.68C, n.2, 1964.
- 5 GALVEZ J.B.; RODRIGUEZ S.M. **World Solar Programme.** p.245, 2001.
- 6 BERNUCCI L.B.; LEITE L.M.; MOURA E. Propriedades Mecânicas em Laboratório de Misturas Asfálticas Convencionais e Modificadas com Polímeros. In: 16 Encontro de Asfalto do IBP, 2002, Rio de Janeiro. **16° Encontro de Asfalto - CD-ROM.** Rio de Janeiro: IBP, 2002.
- 7 COLLINS R. Polymer Modified Asphalt. **Hot-mix Magazine,** v.1, n.5, 1996.
- 8 COMISSÃO DE ASFALTO DO IBP. **Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos.** 2ed. Rio de Janeiro: Gráfica do IBP, 1994.
- 9 MARTINHO F. G. et al. **Asfalto Modificado com Polímeros.** Rio de Janeiro: Informativo O Asfalto, 1994.
- 10 COSTA C.A. O Desenvolvimento do Emprego de Asfaltos Modificados por Polímeros na Região Nordeste do Brasil. In: 16 Encontro de Asfalto do IBP, 2002, Rio de Janeiro. **16° Encontro de Asfalto - CD-ROM.** Rio de Janeiro: IBP, 2002.
- 11 LAMONTAGNE J. **Viellissement des bitumes modifiés polymères a usage routier par simulations et techniques spectroscopiques.** Marseille, 2002. Tese (Doutor em Ciências) - Faculté des Sciences et Techniques de Marseille Saint-Jérôme - Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III.
- 12 CORBETT L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution – adsorption chromatography and densimetric characterization. **An. Chem.,** v. 41, p.576, 1969.
- 13 ROSTLER, F. S.; WHITE R. M. **Fraction Components of Asphalt's,** 1959.
- 14 YEN T F, EDERMAN J G, POLLACK S S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. **Analytical Chemistry,** v.33, p.1587-1594, 1961.
- 15 GAESTEL C., SMADJA R., LAMMINAN K.A. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers. **Bull. Laboratoire des Ponts e Chaussées.** V.466, p.85-97, 1971.
- 16 H. BAHIA et al. **Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design – NCHRP – Report 459.** Washington; National Academic Press, 2001. 95p.

-
- 17 ANDERSON D.A. Rheology and fracture properties of asphalt cement as related to the dispersed polar fluid model for asphalt microstructure. In: EUROBITUME, 1991, Roma. **Proceedings of Workshop – The chemical components and structure of asphaltic materials**, 1991.
- 18 ANDERSON D.A. & CHRISTENSEN D.W. Chemical-physical property relationships for asphalt cements and the dispersed polar fluid model. **American Chemical Society preprints – Division of Fuel Chemistry**. v.37, n3 e 4, p. 1279-1291, 1992.
- 19 BONEMAZZI, F. et al. Characteristics of Polymers and Polymer-Modified Binders. **Transportation Research Record**. v.1535, p.36-48, 1996.
- 20 BRÛLE, B. Polymer-Modified Asphalt Cements Used in the Road Construction Industry: Basic Principles. **Transportation Research Record**. v.1535, 1996.
- 21 SERFASS, J.; JOLY A.; SAMANOS J. SBS-Modified Asphalts for Surface Dressing – A Comparison Between Hot-Applied and Emulsified Binders. **Special Technical Publication – ASTM**. n.STP 1108, p281-308, 1992.
- 22 CLAUDY P. *et al.* Caractérisation des Bitumes Routiers par Analyse Calorimétrique Différentielle. **Bull. Laboratoire des Ponts e Chaussées**. v.165, p. 85, 1990.
- 23 PETROBRÁS. **1º Seminário Especial sobre asfaltos**. Fortaleza; 1984. (Caderno Técnico)
- 24 ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). **Spécifications des bitumes routiers** : NF EN 12591. Paris, 1999.
- 25 WORLD ROAD ASSOCIATION (PIARC) – TECHNICAL COMMITTEE FLEXIBLE ROADS (C8). **Use of Modified Bituminous Binders, Special Bitumens and Bitumens with Additives in Pavement Applications**. International Workshop Modified Bitumens. Roma, 1998.
- 26 HOLDEN G., BISHOP E.T.; LEGGE N. R. **Journal of Polymer Science**, v.26, p.37, 1969.
- 27 HOLDEN G. et al. **Thermoplastic Elastomers**. 3ed. Cincinnati: Hanser Publishers, 1996.
- 28 SILVA L.S. **Preparação e Caracterização de Ligantes Asfálticos Modificados com Polímeros**. Porto Alegre, 2000. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais da UFRGS.
- 29 SILVA L.S. et al. Polímeros como Modificadores Asfálticos. **Revista Transportes**. São Paulo, n.10, p.84, 2002.
- 30 Shell Química. **Catálogo polímero KRATON®**, 1994.
- 31 **Catálogo Petroflex** Indústria e Comércio S.A.
- 32 SPECHT L. P.; CERATTI J.A. Avaliação laboratorial do emprego do ligante asfalto-borracha em concreto asfáltico. In: Encontro de Asfalto do IBP, 17, 2004, Rio de Janeiro. **Anais do 17º Encontro de Asfalto**. Rio de Janeiro: IBP, 2002. p.219-226.
- 33 SPECHT L.P. **Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de pneus**. Porto Alegre, 2003. 279p. Tese (Doutorado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós graduação em Engenharia Civil da UFRGS.
- 34 LEITE L.F.M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero**. Rio de Janeiro, 1999. 266p. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

-
- 35 LÉTOFFÉ J.M. et al. Analyse thermique de bitumes routiers modifiés par des polymères. **Bulletin des Laboratoires des Ponts e Chaussées**, v.229, p.13-20, 2000.
- 36 CARREAU P.J., BOUSMINA M., BONNIOT F. The Viscoelastic Properties of Polymer-Modified Asphalts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.78, p.495, 2000.
- 37 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento asfáltico modificado por polímero – Especificação de material**: DNER EM 396/99. Rio de Janeiro, 1999.
- 38 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Emulsões asfálticas modificadas com polímeros – Determinação do resíduo seco por evaporação**: NBR 14896. Rio de Janeiro, 2002.
- 39 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Microrrevestimentos asfálticos à frio modificados com polímeros – Materiais, execução e desempenho**: NBR 14948. Rio de Janeiro, 2003.
- 40 WHITEOAK, D. **Shell Bitumen Handbook**. Inglaterra, Shell, 1990.
- 41 BARTH E.J. **Asphalt**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1962. 694p.
- 42 LEITE, L.F.M. e CAMILLO, M.C.F. Caracterização de Cimentos Asfálticos através da Técnica de HP-GPC. In: 9º Encontro de Asfalto do IBP, 1988, Rio de Janeiro. **Anais do 9º Encontro de Asfalto do IBP**. Rio de Janeiro: IBP, 1988. v.1, p.231-260.
- 43 KNOTERUS J. La longevité des bitumes mesurée par absorption d'oxygène. **Bulletin des Laboratoires de Ponts et Chaussées.**, v.68, p.125-140, 1973.
- 44 GLITA S. **Contribution à l'étude physico-chimie des bitumes**. Havre, 1988. Thèse (Doctorat en Sciences) – Faculté des Sciences et Techniques de l'Université du Havre.
- 45 SILVA L.S. et al. Simulação de Envelhecimento UV em Ligantes Asfálticos. In: 17º Encontro de Asfalto do IBP, 2004, Rio de Janeiro. **Anais do 17º Encontro de Asfalto do IBP**. Rio de Janeiro: IBP, 2004. v.1, p.227-232.
- 46 HONG W., TSUI LEE Y, GONG H. Thermal analysis of layer formation in a stepless rapid prototyping process. **Applied Thermal Engineering**. v.24, p.255-268, 2004.
- 47 CAMPBELL P.G.; WRIGHT J.R. Infrared Spectra of Asphalts: Some Aspects of the Changes Caused by Photooxidation. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – C. Engineering and Instrumentation**. v.68C, n.2, 1964.
- 48 GALVEZ J.B.; RODRIGUEZ S.M. **World Solar Programme**. p.245, 2001.
- 49 ALLINGER N.L. **Química Orgânica**. 2ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1978. 961p.
- 50 KLEMCHUK P.P. Environmental Degradation of Polymers. In: **Handbook of Polymer Degradation**. 2a Ed. 2000.
- 51 GUGUMUS T.L. Greenhouse Film Stabilization. In: **Handbook of Polymer Degradation**. 2a Ed. 2000.
- 52 ISHAI I. **Quantitative characterization and evaluation of bitumen parameter related to the durability of asphaltic pavements**. Paris; CERMES-ENPC, 1984. p.122 (Caderno técnico)
- 53 WRIGHT P.H.; PAQUETTE R.J. Hardening of asphalt in hot bituminous mixes during the hauling process. **Highway Research Record**, v.19, n.132, p.10, 1968.

54 TRAXLER R.N.; SCRIVNER F.H. **American Chemical Society** - Division Petroleum Chemistry, v.16, n.102, 1971.

55 HUUHTANEN J. et al. Catalytic and spectroscopic studies of vanadium oxide supported on group IVb and Vb metal oxides for oxidation of toluene. **Applied catalysis A: General**, v.97, p. 197-221, 1993.

56 HUUHTANEN J.; ANDERSSON S.L.T. Oxidation of Toluene over V₂O₅/Nb₂O₅ Catalysts. **Applied catalysis A: General**, v.98, p. 159-171, 1993.

57 Site **Wikipedia – La Enciclopedia Libre**. <http://es.wikipedia.org/wiki/vanadio> Dados coletados em fevereiro de 2004.

58 Site **Wikipedia – La Enciclopedia Libre**. <http://es.wikipedia.org/wiki/niquel> Dados coletados em janeiro de 2005.

59 PREMOVIC P.I. et al. Eletron spin resonance of the kerogen/asphaltene vanadyl porphyrins : air oxidation. **Fuel**, v.80, p. 635-639, 2001.

60 BOURRAT X.; OBERLIN A.; ESCALIER J.C. Sulphur behavior during asphalt heat-treatment. **Fuel**, v.66, p.542-550, 1987.

61 LÓPEZ L.; LO MÓNACO S. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. **Fuel**, v.83, p.365-374, 2004.

62 YAMADA Y.; HONDA H. Influence of organic sulfur compounds and metals on mesophase formation. **Carbon**, v.16. n.6, p.445-452, 1978

63 HERRINGTON P. R.; BALL G.F.A. Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism. **Fuel**, v. 75, n.9, p.1129-1131, 1996.

64 HERRINGTON P. R. Thermal decomposition of asphalt sulfoxides. **Fuel**, v.74, n.8, p.1232-1235, 1995.

65 DRUON M.; MONDON V.; TOUZE P. Introduction de produits organiques en spectrométrie ICP-AES par simple mise en émulsion. Application au dosage de Ni et V dans le bitumes. **Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées**, n.225, p.13-20, 2000.

66 VONK W.C., PHILLIPS M.C., ROELE M. Ageing Resistance of Bituminous Road Binders: benefits of SBS modification. **Shell Chemicals Paper**. TPE 6.3.8, 1994.

67 HARLIN, J.P.; JARIEL J.L.; BLONDEL J.C. Influence of the addition of thermoplastic elastomer on the rheological properties of an 80/100 bitumen. **Shell Chemicals Paper** TPE 6.3.5, 1994.

68 LU X., ISACSSON U. Chemical and Rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens. **Fuel**, v.77, p.961-972, 1988.

69 LAMONTAGNE J. et al. New investigations on ageing of polymer modified asphalts by infrared microspectry imaging. In: Pittsburgh Conference, 2001, New-Orleans. **Proceedings of 52st Pittsburgh Conference**, 2001.

70 LAMONTAGNE J. et al. Design and development of an ageing cell to study the weathering of heavy petroleum products by infrared microscopy. In: Pittsburgh Conference, 2001, New-Orleans. **Proceedings of 52st Pittsburgh Conference**, 2001.

71 DURRIEU, F. et al. Differentiated Chemical Evolutions of Phases in Polymer Modified Bitumen during their Ageing: an Infrared Microspectrometric Study. In: Eurasphalt & Eurobitume Congress, 3, 2004, Viena. **Proceeding of 3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress**. Viena, 2004. p.86.

72 LAMONTAGNE J. et al. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques : application to road bitumens. **Fuel**, v.80 p.483-488, 2001.

73 FARCAS F. **Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route**. Paris, 1996. Thèse (Doctorat en Chimie) – Université Pierre-et-marie Curie (Paris VI).

74 MORILHA A. ; TRICHÊS G. Análise comparativa de envelhecimento entre ligantes asfálticos tradicionais e modificados. In: Encontro de Asfalto do IBP, 17, 2004, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2004. p.233-244

75 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder using a Pressurized Aging Vessel (PAV)**: ASTM D6521-04. Washington, 2004.

76 LAMONTAGNE J. et al. Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectroscopy imaging: application to polymer modified bitumen. **Analytica Chimica Acta**, v.444, p.241-250, 2001.

77 ZAPATA J. **The use of infrared radiation in the study of bituminous materials**. Madison; State Highway Commission of Wisconsin, p.197-206. (Caderno Técnico)

78 REN P.B.C.; GJESSING Y.; SIGERNES F. Measurements of solar ultra violet radiation on the Tibetan Plateau and comparisons with discrete ordinate method simulations. **Journal of Atmospheric and Solar-terrestrial Physics**, v. 61, p. 425-446, 1999.

79 RAMOND G., LARADI N., PASTOR M. Caractéristiques des bitumes utilisés en Algérie. **Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées**, v.225, p.3-11, 2000.

80 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da Penetração**: NBR 6576. Rio de Janeiro, 1998.

81 ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). **Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille**: NF EN 1426. Paris, 1999. 16p.

82 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do Ponto de Amolecimento – Método do Anel e Bola**: NBR 6560. Rio de Janeiro, 2000.

83 ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). **Détermination de la température de ramollissement – Méthode Bille et Anneau**: NF EN 1427. Paris, 2000. 16p.

84 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da Viscosidade Brookfield**: MB 37. Rio de Janeiro.

85 ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). **Détermination de la viscosité cinématique**: NF EN 12595. Paris, 1999.

86 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da recuperação elástica pelo ductilômetro**: NBR 15086. Rio de Janeiro, 2004.

87 LESUEUR D. *et al.* A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. **Journal of Rheology**, v.40, n.5, p.813-836, 1996.

88 YOSEFI A.A., AIT-KADI A., ROY C. Effect of used-tire-derived pyrolytic oil residue on the properties of polymer-modified asphalts. **Fuel**, v.79, p. 975-986, 2000.

-
- 89 HADRZYNSKI F., SUCH C. Modélisation du comportement rhéologique des bitumes polymères – Le modèle autocohérent. **Bulletin des Laboratoires des Ponts e Chaussées**, v.214, p.3-18, 1998.
- 90 RAMOND G., SUCH C. Bitumes et bitumes modifiés. **Bulletin des Laboratoires des Ponts e Chaussées**, v.168, 1990.
- 91 DICKINSON E.J., WITT H.P. The dynamic shear modulus of paving asphalts as a function of frequency. **Transactions of the society of rheology**, v.18:4, p.591-606, 1974.
- 92 SILVA L.S. et al. Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 02, p. 539-546, 2004.
- 93 FERRY J.D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. New York: Wiley, 1980.
- 94 MASSON J-F. ; POLOMARK G.M. Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, n.374, p.105-114, 2001.
- 95 CLAUDY P.M. et al. Thermal behavior of asphalt cements. **Thermochimica Acta**, n.324, p.203-213, 1998.
- 96 ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). **Détermination de la stabilité au stockage des bitumes modifiés**: Pr EN 13399. Paris, 1998.
- 97 Barth E.J. (1962) *Asphalt*. Gordon and Breach science publishers, New York.
- 98 Atkins, P. e Jones, L. (1997) **Chemistry - Molecules, matter, and Change** (3^a Ed.). Freeman and Company, New York, USA.
- 99 LU X., ISACSSON U. Modification of Road Bitumens with Thermoplastics Polymers. **Polymer Testing** 20, p. 77-86, 2001.